

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **ZAVRŠNI RAD**

**Josip Popčević**

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Dr. sc. Vesna Alar, izv. prof.

Student:

Josip Popčević

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Vesni Alar, izv. prof. na pruženoj pomoći, savjetima i utrošenom vremenu i trudu tijekom izrade rada.

Zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i savjetima.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji i kolegama na strpljenju, povjerenju i podršci tijekom studiranja.

Josip Popčević

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY .....	VII
1. UVOD – NEHRĐAJUĆI ČELICI.....	1
2. VRSTE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA .....	2
2.1. Feritni nehrđajući čelici .....	2
2.2. Austenitni nehrđajući čelici .....	3
2.3. Martenzitni nehrđajući čelici .....	4
2.4. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici .....	4
3. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA .....	5
3.1. Korozija izazvana zavarivanjem nehrđajućih čelika.....	6
3.2. Pojavni oblici korozije kod nehrđajućih čelika.....	7
3.2.1. Rupičasta korozija.....	8
3.2.2. Korozija u procijepu .....	10
3.2.3. Interkristalna korozija .....	11
4. NAKNADNA OBRADA POVRŠINE ZAVARENIH SPOJEVA .....	16
4.1. Uzroci nastanka korozijskih oštećenja zavara .....	16
4.2. Mehaničko čišćenje.....	18
4.3. Kemijsko čišćenje .....	19
4.3.1. Elektrokemijsko čišćenje .....	20
4.3.2. Nagrizanje u kiselinama.....	21
4.3.3. Nagrizanje u solnim kupkama .....	28
4.3.4. Pasivacija .....	29
5. LITERATURNI PREGLED ISTRAŽIVANJA NA NEHRĐAJUĆEM ČELIKU .....	30
5.1. Inhibicija piting korozije nehrđajućeg čelika u kiselom mediju s 2-mercaptopbenzoxazolom .....	30
5.2. Metastabilna piting korozija nehrđajućeg čelika 304 u otopini s 3,5 % NaCl.....	30
5.3. Obrada površine nehrđajućeg čelika 304L: Utjecaj na mikrostrukturu, elektrokemijska svojstva i otpornost na SCC .....	30
5.4. Utjecaj <b>Cl</b> – na svojstva pasivnog filma nastalog na nehrđajućem čeliku 316L u kiseloj otopini.....	31
6. EKSPERIMENTALNI DIO .....	32
6.1. Korozijski potencijal .....	34
6.2. Polarizacijski otpor .....	35
6.3. Tafelova polarizacija.....	36
6.4. Ciklička polarizacija .....	37
6.5. Analiza rezultata .....	39

---

7. ZAKLJUČAK.....	41
LITERATURA.....	42
PRILOZI.....	44

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Mehanizam obnove pasivnog filma $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [4] .....	5
Slika 2.	Obojenja površine nastala unosom topline zavarivanjem [4] .....	6
Slika 3.	Prikaz autokatalitičkog karaktera rupičaste korozije (lijevo) i SEM prikaz rupičastog oštećenja na čeliku AISI 304L (desno) [4] .....	9
Slika 4.	Mehanizam djelovanja korozije u procijepu [9].....	10
Slika 5.	Korozija u nehrđajućeg čelika u procijepu: (a) između cijevi i gumenog čepa, (b) na preklopnom zavarenom spoju čelika AISI 304 [9].....	11
Slika 6.	Interkristalna korozija: (a) izlučivanje karbida [9], (b) SEM fotografija loma žice po granicama zrna [10] .....	12
Slika 7.	Senzibilizacija nehrđajućeg čelika uz zavar [11] .....	13
Slika 8.	Poprečni presjek pukotine nastale napetosnom korozijom na čeliku AISI 304 izloženom običnoj vodi temperature 60 °C [12] .....	14
Slika 9.	Tipične površinske greške i boje oksida prilikom zavarivanja [17].....	17
Slika 10.	Usporedba djelovanja elektrokemijskog čišćenja i poliranja na onečišćenoj površini nehrđajućeg čelika [19] .....	20
Slika 11.	Elektrokemijsko čišćenje zavara uređajem SURFOX 204 [19].....	21
Slika 12.	Obradak prije (lijevo) i nakon (desno) nagrizanja u kupki [21].....	24
Slika 13.	Čišćenje zavara pastom [22].....	27
Slika 14.	Nanošenje otopine prskanjem [23].....	27
Slika 15.	Uzorci prije eksperimenta .....	32
Slika 16.	Potenciostat/Galvanostat Model 273A .....	33
Slika 17.	Elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom.....	34
Slika 18.	$E - I$ dijagram za uzorak u vodi sa 602 ppm <b>Cl</b> – .....	35
Slika 19.	Dijagram Tafelove polarizacije .....	36
Slika 20.	Dijagram cikličke polarizacije.....	38
Slika 21.	Stereomikroskopska slika površine nakon CP u prirodnoj vodi, povećanje 40x ..	40
Slika 22.	Stereomikroskopska slika površine nakon CP u vodi s kloridima, povećanje 40x40	

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Grupe nehrđajućih čelika prema obradivosti nagrivanjem [15] .....	23
Tablica 2. Sastav i svojstva uzoraka.....	33
Tablica 3. Korozijski potencijal u pojedinom mediju .....	35
Tablica 4. Polarizacijski otpor u pojedinom mediju.....	36
Tablica 5. Rezultati Tafelove ekstrapolacije .....	37
Tablica 6. Rezultati cikličke polarizacije .....	38

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$E_{kor}$	V	Korozijski potencijal
$R_p$	$\Omega$	Polarizacijski otpor
$j_{kor}$	$A/m^2$	Gustoća korozijske struje
$\beta_a$	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
$\beta_k$	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
$v_{kor}$	mm/g	Brzina korozije
$E_{pit}$	V	Piting potencijal
$E_{zpit}$	V	Potencijal repasivacije
$A$	C	Površina histerezne petlje
$TDS$	g/l	Ukupno otopljenih soli



## SAŽETAK

Završni rad podijeljen je na dva dijela, teorijski i eksperimentalni.

U teorijskom dijelu dan je kratak pregled nehrđajućih čelika – njihove primjene, vrsta, osnova korozijske postojanosti i vrsta korozije kojima su podložni te metoda njihove zaštite. Posebno su obrađeni postupci naknadne obrade površine s naglaskom na kemijsko čišćenje nakon zavarivanja.

U drugom dijelu provedena su elektrokemijska korozijska DC ispitivanja na uzorcima od nehrđajućeg čelika AISI 316 u prirodnoj riječnoj vodi i u vodovodnoj vodi sa 602 ppm  $\text{Cl}^-$ . Metodom kvazi-potenciostatske polarizacije za oba je medija određena brzina korozije  $v_{\text{kor}}$ , korozijski potencijal  $E_{\text{kor}}$  i otpornost materijala  $R_p$ . Metodom cikličke polarizacije određeni su piting potencijal te područje pasivacije.

Ključne riječi: *nehrđajući čelici; korozija; naknadna obrada zavara; kemijsko čišćenje*

## SUMMARY

This bachelor thesis is divided into two parts, theoretical and experimental.

The theoretical part contains short overview of stainless steel – their use, types, basis of corrosion resistance, types of corrosion they are liable to and methods of their protection. Procedures of afterwards surface treatment is described in detail, especially chemical cleaning after welding.

In the second part there are electrochemical corrosion DC research done on samples made of stainless steel AISI 316 in natural river water, as well as in running water with 602 ppm  $\text{Cl}^-$ . For both media, corrosion velocity  $v_{\text{kor}}$ , corrosion potential  $E_{\text{kor}}$  and material resistance  $R_p$ , are defined via method of quasi-potentiostatic polarization. Also, through method of cyclic polarization pitting potential and passivation area are determined.

Key words: *stainless steel; corrosion; post-weld treatment; chemical cleaning*

## 1. UVOD – NEHRĐAJUĆI ČELICI

Nehrđajućim čelicima (e. *stainless steel*) nazivaju se prema normi EN 10088-1 svi čelici legirani s najmanje 10,5 %Cr i maksimalno 1,2 %C, pri čemu je krom glavni razlog epiteta nehrđajući u njihovom imenu. Osim kroma, radi povećanja otpornosti na koroziju i dobivanja boljih mehaničkih i strukturnih svojstava dodaju im se u varijabilnim omjerima i količinama i ostali legirni elementi među kojima se ističu Ni, Mo, Mn, Si, Al, Ti, Ta, Nb, Co, W, V i N [1].

Premda su neka istraživanja još tijekom 19. stoljeća ukazivala na povećanu korozijsku postojanost čelika s većim udjelima kroma, značajniji razvoj nehrđajućih čelika počinje u 20. stoljeću. Jedan od istaknutijih istraživača toga doba svakako je Harry Brearly (Engleska) kojeg se danas smatra izumiteljem nehrđajućeg čelika [2].

Zbog otpornosti na koroziju u mnogim medijima koji se često susreću u prirodi i tehnici (npr. u slatkoj vodi i nekim vodenim otopinama, u sokovima biološkog podrijetla u vlažnom zraku itd.) imaju sve veću primjenu u raznim područjima. Tako je npr. sve češće njihovo korištenje za izradu različitih konstrukcija u graditeljstvu i uređenju urbanog okoliša, kao što su npr. ograde ili čitave obloge na objektima, rasvjetni stupovi, klupe i sl., a sve se više primjenjuju i u brodogradnji, offshore proizvodnji nafte i plina, medicini, prehrambenoj i kemijskoj industriji. Upravo nehrđajući čelici zbog svojih svojstava korozijske postojanosti uz istovremeno dobra mehanička i svojstva zavarljivosti zaslužni su za napredak i usavršavanje mnogih specifičnih grana industrije tijekom 20. stoljeća [3].

Koliko god to bilo u suprotnosti s njihovim nazivom, nehrđajući čelici uslijed djelovanja mnogih čimbenika, pogotovo izraženih u morskoj atmosferi, postaju žrtvom korozijskih procesa od kojih neki narušavaju estetski izgled, a u ekstremnim slučajevima i samu mogućnost upotrebe konstrukcije. Zbog široke primjene kao konstrukcijskog materijala korozijskim procesima koji mogu nastati i prouzrokovati ogromne štete pridaje se velika pozornost. Zavarivanje, kao osnovna tehnologija spajanja konstrukcijskih dijelova od nehrđajućih čelika, zahtijeva posebnu pažnju budući da nije rijetkost značajno smanjenje svojstava, a posebno korozijske otpornosti baš na području zavora. Bez obzira na njihovu, ponekad dvojbenu korozijsku postojanost, nehrđajući čelici i dalje su jedan od osnovnih konstrukcijskih materijala za korozijski zahtjevnije okoliše. Međutim, treba imati na umu da nisu univerzalno primjenjiv materijal i kao takve, u nekim slučajevima sigurnije ih je i isplativije zamijeniti nekim možda i jeftinijim materijalima [3].

## 2. VRSTE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Prema mikrostrukturi nehrđajući čelici dijele se u četiri osnovne grupe [4]:

1. feritni nehrđajući čelici
2. austenitni nehrđajući čelici
3. austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici
4. martenzitni nehrđajući čelici.

### 2.1. Feritni nehrđajući čelici

Feritni čelici sadrže  $< 0,1\% \text{C}$  i  $13 - 17\% \text{Cr}$  što im omogućava zadržavanje feritne mikrostrukture pri gotovo svim temperaturama što za posljedicu ima nemogućnost očvrnuća postupcima toplinske obrade. Po svojoj strukturi vrlo su slični ugljičnim i niskolegiranim čelicima. Glavno ograničenje u primjeni predstavlja relativno niska žilavost u području zavarivanja, dok se kao glavna prednost ističe otpornost na napetosnu koroziju i povećana korozijska otpornost u morskoj atmosferi uz legiranje molibdenom [5, 6].

Osnovna svojstva feritnih čelika [5]:

- relativno mekani
- magnetični
- relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$
- skloni pojavi „krhkosti 475“ pri duljoj izloženosti temperaturi  $350 - 520\text{ }^{\circ}\text{C}$
- slabo su oblikovljivi deformiranjem
- dobra obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih)
- postojani su prema oksidirajućim kiselinama ( $\text{HNO}_3$ )
- loša postojanost u kloridnim otopinama (npr. morska voda)
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama
- dodatkom molibdena povećava im se otpornost na rupičastu koroziju
- ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika
- skloni lomu pri niskim temperaturama.

## 2.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni su čelici zbog svoje dobre korozijske postojanosti, odlične zavarljivosti, dobre obradljivosti, zadovoljavajućih mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika najraširenija vrsta nehrđajućih čelika. Kemijski sastav austenitnih čelika karakterizira visok maseni udio Cr (više od 18 %) radi ispunjenja uvjeta antikorozivnosti te što viši maseni udio Ni (više od 8 %) jer je Ni gamageni element koji mora prevladati alfa-geno djelovanje Cr kako bi nastala austenitna mikrostruktura. Maseni udio ugljika treba biti što niži (ispod 0,15 %) jer se time smanjuje opasnost izlučivanja štetnih karbida  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  o kojima će se govoriti u poglavlju o interkristalnoj koroziji. Zbog podločnosti ove vrste čelika i ostalim korozijskim oštećenjima kao što su korozija u procijepu, napetosna i rupičasta korozija, odabir vrste – tj. kvalitete austenitnog čelika treba pažljivo izvršiti [4, 5].

Neka od svojstava austenitnih čelika jesu [5]:

- nemagnetični zbog austenitne mikrostrukture
- dobro oblikovljivi u hladnom stanju i sklonost očvrnuću hladnom deformacijom
- otporni na organske i anorganske kiseline, lužine i soli
- u određenim uvjetima podložni interkristalnoj koroziji
- uz legiranje Mo, W i V pokazuju vrlo dobru otpornost na puzanje pri povišenim temperaturama
- dobra svojstva pri niskim temperaturama (teorijski primjenjivi od  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Najpoznatiji (osnovni) austenitni nehrđajući čelik je UNS S30400 (AISI 304) ili 18/8. To je legura na osnovi željeza koja sadrži nominalno 18 %Cr i 8,5 %Ni, uključujući manje količine C, N, Mn i Si [4].

### 2.3. Martenzitni nehrđajući čelici

Radi potrebe zakaljivanja, martenzitni nehrđajući čelici imaju povišen maseni udio ugljika (0,15 – 1,0 %C) te u pravilu preko 13 %Cr. Česta je prisutnost Ni i Mo kao legiranih elemenata. Optimalna se mehanička svojstva i korozijska postojanost postižu kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. U odnosu na feritne i austenitne čelike imaju višu tvrdoću i čvrstoću te otpornost na trošenje. Prema namjeni razlikuju se konstrukcijski i alatni martenzitni čelici. Kod konstrukcijskih čelika čija je specifičnost nizak udio ugljika ( $< 0,30\%$  C) i popuštanje pri višim temperaturama u prvom je planu korozijska postojanost, a kod alatnih dodatno i otpornost na abrazijsko trošenje što im omogućuje dvofazna martenzitno-karbidna mikrostruktura čija je pak korozijska postojanost niža od homogene martenzitne mikrostrukture. Najveća im je mana osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima. Skloni su udarnom lomu pri niskim temperaturama [4, 5].

### 2.4. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici

Čelici iz ove skupine imaju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 do 60 % ferita. Zbog dvofaznosti može doći do problema prilikom zavarivanja zbog sklonosti krhkosti ferita i mogućnosti izlučivanja karbida po granicama zrna austenit/ferit. Iz istog razloga nije zadovoljen uvjet postojanosti na opću koroziju, ali je znatno povišena otpornost na jamičastu i napetosnu koroziju u kloridnom okolišu kao i na  $H_2S$ . Zbog svojih svojstava koja pokazuju otpornost na koroziju u brojnim, za druge čelike vrlo agresivnim sredinama, austenitno-feritni čelici primjenjuju se u industriji nafte i plina, petrokemijskoj industriji, kemijsko-procesnoj industriji, brodogradnji, industriji papira i sl. [7].

### 3. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Visoku korozijsku postojanost nehrđajućim čelicima omogućuje tanak sloj pasivnog oksidnog filma bogatog kromom ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) koji na njihovoj površini nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama – medijima koji sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak (1 do 10 nm) i ljudskim okom nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prijanja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Uz svojstvo zaštite osnovnog materijala oksidni film ima i sposobnost samoobnavljanja. Ukoliko dođe do njegovog razaranja, primjerice prilikom postupaka mehaničke obrade, u vrlo kratkom roku, gotovo trenutno, uz prisutnost kisika sam će se obnoviti (slika 1.) [4].



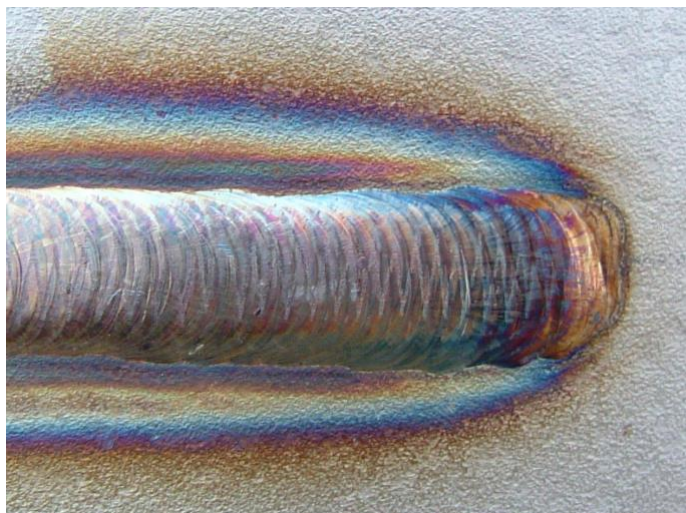
Slika 1. Mehanizam obnove pasivnog filma  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [4]

Premda se prvi znakovi stvaranja pasivnog filma uočavaju pri koncentraciji kroma od 10,5 %, taj oksidni sloj vrlo je slab i ne pruža dostatnu zaštitu od korozije. Za dobru korozijsku otpornost potreban je udio od min. 12 %Cr. Štoviše, povećanjem udjela kroma na 17 do 20 % kao što je to slučaj kod austenitnih čelika, ili 26 do 29 % kao kod novijih feritnih nehrđajućih čelika, uvelike se povećava postojanost pasivnog oksidnog sloja. Radi povećanja korozijske postojanosti, osim kroma, nehrđajućim čelicima dodaje se i nikal, koji u dovoljnim količinama ima povoljan učinak na repasivaciju, posebno u reducirajućim atmosferama i mineralnim kiselinama. Ipak, nehrđajuće čelike nikako se ne smije bezuvjetno smatrati „neuništivima“. Pasivno stanje može se pod određenim uvjetima izgubiti, što za posljedicu ima pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena. Do korozije dolazi uglavnom zbog oštećenja i nehomogenosti oksidnog sloja. Različiti površinski poremećaji, nastali npr. prilikom rukovanja, izrade, montaže ili korištenja konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika mogu nekada i neočekivano nepovoljno djelovati na sposobnost postizanja i održavanja pasivnog stanja. Najčešće se radi o neuklonjenim

obojenjima izazvanim unosom topline tijekom zavarivanja, kontaminacijom česticama željeza tijekom mehaničke obrade, naštrcanim metalnim kapljicama, neprimjereno gruboj mehaničkoj obradi, neuklonjenim organskim bojama, tragovima markera ili samoljepljivih folija, mrljama od ulja, masti i onečišćene vode, čvrsto prijanjajućim onečišćenjima kao što su beton i žbuka. Korozijska oštećenja još su izraženija kada su konstrukcije od nehrđajućih čelika izložene djelovanju ne samo morske vode, već i morske atmosfere koja prema ISO 9233, spada u jednu od najkorozivnijih sredina [8].

### 3.1. Korozija izazvana zavarivanjem nehrđajućih čelika

Zavarivanje kao jedan od najčešćih postupaka spajanja elemenata konstrukcija od nehrđajućih čelika često je pokretač niza procesa čiji su rezultati narušavanje homogenosti i razaranje pasivnog oksidnog sloja čime se otvara put za nastanak mnogih korozijskih oštećenja izazvanih najčešće rupičastom korozijom, ali i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima. Kao posljedica unosa topline i promjena u oksidnom sloju prilikom zavarivanja javljaju se okom vidljive zone toplinskih obojenja (e. *heat tints zones*). Primjer nastanka toplinskih obojenja prilikom postupka navarivanja prikazan je na slici 2.



Slika 2. Obojenja površine nastala unosom topline zavarivanjem [4]

Obojenost površine posljedica je kemijske oksidacije i nastanka toplinskih oksida različitog kemijskog sastava i debljine od osnovnog oksidnog sloja. U području toplinskih obojenja, debljina oksidnog sloja kreće se od svijetložutih tonova, gdje je oksidni sloj najtanji, preko nijansi smeđe i plave, pa sve do tamno plavih i crnih tonova koji upućuju na veće



debljine. Toplinska obojenja ovise o postupku zavarivanja, a javljaju se i u zoni taljenja (ZT) i u zoni utjecaja topline (ZUT). Osim što narušavaju estetski izgled zavarenog spoja, zbog razlika u kemijskom sastavu i debljini u odnosu na izvorni oksidni sloj, predstavljaju i područja narušene korozijske otpornosti u kojima se najčešće javlja rupičasta korozija. Od ostalih tipova korozije javljaju se interkristalna korozija, korozija u procijepu, napetosna i mikrobiološki poticana korozija [4, 8].

Postoje mnogobrojni uzroci koji mogu dovesti do pokretanja nabrojanih mehanizama korozijskog razaranja, a osim pažljivog i pravilnog odabira odgovarajuće vrste nehrđajućeg čelika za specifične uvjete primjene, tj. sredinu i eksploatacijske uvjete kojima će konstrukcija biti izložena, vrlo je važno korektno i tehnološki ispravno provođenje tehnologije zavarivanja. Razlozi nastanka većine takvih korozijskih oštećenja mogu se podijeliti u nekoliko točaka [3]:

- mikrostrukturne ili površinske promjene u području zavarenog spoja (zbog zagrijavanja zavarivanjem)
- neodgovarajući odabir osnovnog ili dodatnog materijala za određene korozijske uvjete
- neprimjereni parametri zavarivanja
- pogrešno konstrukcijsko rješenje zavarenog spoja
- zaostala naprezanja u području zavarenog spoja
- neodgovarajuće naknadne obrade površine u području zavarenog spoja.

Iz nabrojanih pogrešaka proizlazi da korozijska postojanost značajno ovisi o stanju površine, a to se posebno odnosi na područje oko zavarenog spoja. Iz tog razloga nužno je nakon zavarivanja provesti adekvatne postupke zaštite površine, koji mogu biti neka od tehnologija mehaničke, kemijske ili elektrokemijske obrade.

### **3.2. Pojavni oblici korozije kod nehrđajućih čelika**

Ako je oksidni sloj, koji inače nehrđajućem čeliku pruža zaštitu od korozijskih oštećenja, u danim okolnostima nestabilan, dolazi do depasivacije površine, pri čemu ona prelazi u aktivno stanje. Depasivacija može biti opća ili lokalna. Opća se depasivacija zbiva na čitavoj površini izloženoj korozivnoj sredini pa izaziva opću koroziju te plohe koja posvuda teče približno ravnomjerno. To se primjerice događa pri izlaganju nehrđajućeg čelika klorovodičnoj kiselini (otopini HCl u vodi). Pod takvim je uvjetima korozija nehrđajućeg

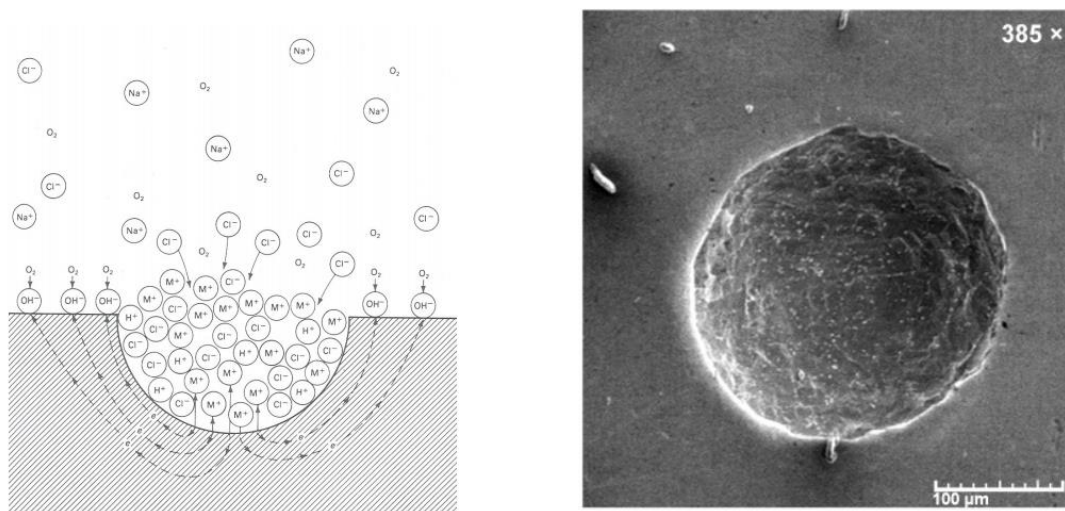
čelika, doduše, sporija od korozije ugljičnog čelika, ali se ipak u aktivnom stanju nehrđajući čelik vrlo rijetko koristi, i to prije svega zato što je mnogo skuplji od ugljičnog čelika. Pri upotrebi nehrđajućeg čelika najopasnija je pojava lokalna depasivacija, pogotovo ako se depasivira (aktivira) samo neznatni udio metalne površine. Tada je čelik u aktivno-pasivnom stanju, a korozija je na aktivnom dijelu površine često vrlo brza, čak i nekoliko puta brža od korozije običnog ugljičnog čelika, što je jako nepovoljno, osobito na tankostijenim i nosivim konstrukcijama. Pri tom valja razlikovati različite tipove lokalne korozije [1]:

- rupičasta ili jamičasta korozija (e. *pitting*)
- korozija u procijepu (e. *crevice corrosion*)
- interkristalna (intergranularna) korozija
- napetosna korozija (e. *stress corrosion*).

### 3.2.1. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija prema mnogim je autorima najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju poput nehrđajućih čelika. Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji često uzrokuje piting koroziju na takvim materijalima, a slično negativno djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) koji dovode do razaranja pasivnog filma. Kloridi, poznati kao najvažniji uzročnik lokalnih procesa razaranja, anioni su jake kiseline, a mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Dodatno, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju. Rupičasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom – jednom kada pit nastane i pokrene se korozijski proces usko lokaliziran u području pita, dolazi do znatnih promjena u mediju unutar pita koji postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otpoljenim kisikom), obogaćen metalnim kationima i kloridima. Dodatno, unutar pita zbog nastanka solne kiseline znatno se snizuje pH vrijednost. Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju pita. Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, nastalih najčešće kao posljedica unošenja topline zavarivanjem [4]. Mehanizam rasta jamice temelji se na radu aktivno – pasivnoga galvanskog članka, kojem je anoda u jamici, a katoda na površini pasivnog filma oko otvora jamice. U jamici teče ionizacija metala, tj. elektrokemijska oksidacija uz trošenje metala (koroziju) i

oslobađanje elektrona koji teku kroz metal od stijenke jamice prema pasivnoj površini oko nje, a u jamicu difundiraju kloridi kako bi se uspostavila električna neutralnost poremećena nastankom pozitivnih iona osnovnog metala. Slika 3. pokazuje tipičan „pitt“.



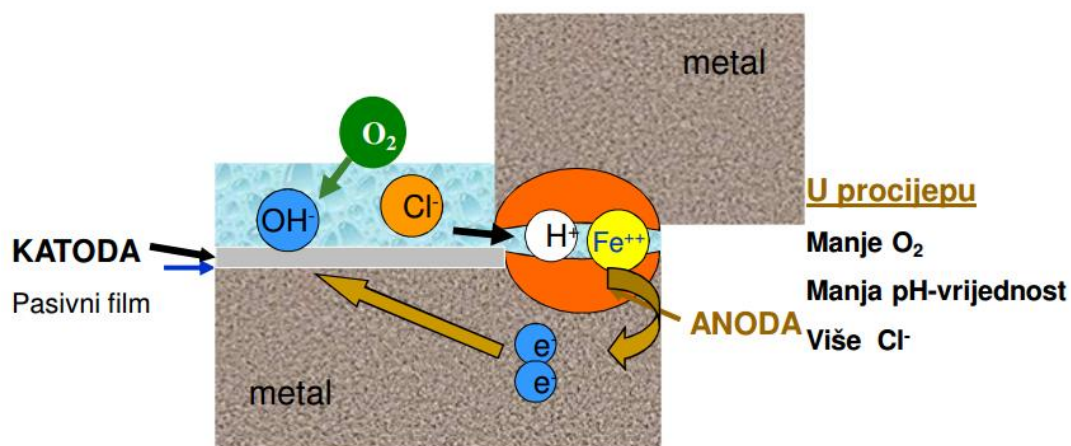
**Slika 3. Prikaz autokatalitičkog karaktera rupičaste korozije (lijevo) i SEM prikaz rupičastog oštećenja na čeliku AISI 304L (desno) [4]**

Treba naglasiti da je sa stanovišta prevencije rupičaste korozije uklanjanje termičkih oksida često korisno, ali ne omogućuje postizanje korozijske otpornosti kakva je bila prije zavarivanja, a katkad je čak i štetno (ako se njime povećava maksimalna dubina jamice, koja je, načelno, obrnuto razmjerna trajnosti konstrukcije). Za sprečavanje jamičaste korozije nehrđajućih čelika u obzir dolaze ove metode [1]:

- izbor otpornijih čelika (npr. niskougličnih molibdenskih čelika legiranih i dušikom)
- popuštanje napetosti toplinskom obradom
- smanjenje koncentracije aktivatora i vrlo jakih oksidansa u elektrolitu te povišenje pH vrijednosti
- katodna zaštita
- dodatak inhibitora elektrolitu
- sniženje temperature elektrolita
- povećanje brzine gibanja elektrolita
- povoljnije oblikovanje konstrukcije ili položaja plohe; sklonost jamičastoj koroziji opada u nizu: horizontalni podni – kosi – vertikalni – horizontalni stropni položaj.

### 3.2.2. Korozija u procijepu

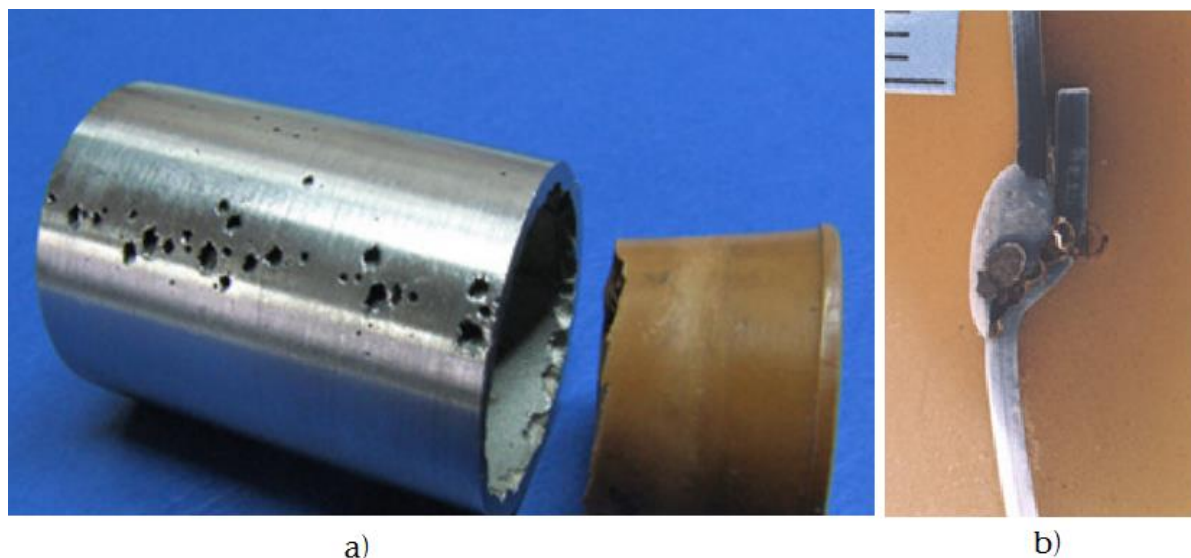
Korozija u procijepu srodna je rupičastoj koroziji, ali se ne inicira pojavom klice na površini metala nego počinje u procijepu između dva dijela konstrukcije, od kojih je barem jedan od nehrđajućeg čelika. Za razliku od rupičaste korozije u procijepu, brže napreduje budući da ulogu klice predstavlja procijep, a može nastupiti i kada nema rupičaste korozije iako se ova dva tipa lokalne korozije najčešće odvijaju istodobno (npr. u kloridnim elektrolitima). Mehanizam korozije u procijepu (slika 4.) analogan je mehanizmu jamičaste korozije uz razliku da ulogu klice preuzima dno uskog procijepa (obično širine 1  $\mu\text{m}$  do 1 mm), a propagacija korozije pretežno se zbiva blizu ušća procijepa, gdje je električni otpor između anode (u procijepu) i katode (oko ušća) minimalan, pa je korozijska gustoća struje najveća. Zato je često na ušću procijepa vidljiva suspenzija hrđe [1].



Slika 4. Mehanizam djelovanja korozije u procijepu [9]

Elektrolit mora sadržavati oksidans koji se reducira na katodi oko procijepa (najčešće kisik), a unutar procijepa ga ima u puno manjoj koncentraciji. Ako je taj oksidans kisik, korozija je posljedica djelovanja članka diferencijalne aeracije, koji može nastati i u odsutnosti aktivatora bez kojega rupičasta korozija ne može napredovati. Ipak se u praksi korozija u procijepu najčešće odvija u prisutnosti aktivatora [1].

Procijep koji izaziva koroziju može postojati između dva metalna dijela ili između metalnog i nemetalnog dijela (npr. između plohe prirubnice i gumenog brtvila). Na zavarenim konstrukcijama procijepi se obično javljaju pri točkastom i isprekidanom zavarivanju te na preklopnim (slika 5. b) i nekvalitetnim sučeonim spojevima [1].



**Slika 5. Korozija u nehrđajućeg čelika u procijepu: (a) između cijevi i gumenog čepa, (b) na preklopnom zavarenom spoju čelika AISI 304 [9]**

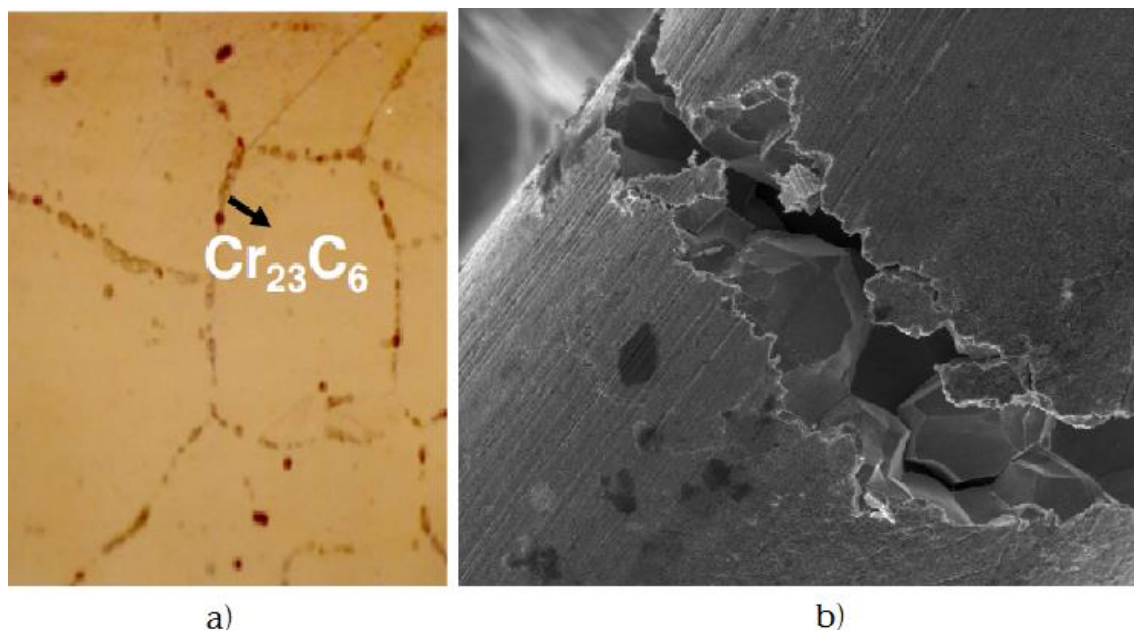
Otpornost na koroziju u procijepu raste u nizu: martenzitni – austenitni – feritni – duplex nehrđajući čelici. Metode sprječavanja korozije u procijepu slične su onima za borbu protiv jamičaste korozije nehrđajućih čelika pa u obzir dolaze [1]:

- izbjegavanje uskih i dubokih procijepa konstrukcijskim mjerama
- izbjegavanje stagnacije medija
- katodna zaštita
- osiguranje drenaže (otjecanja) elektrolita iz „džepova“ konstrukcije
- smanjenje koncentracije aktivatora (obično  $\text{Cl}^-$ ) i vrlo jakih oksidansa
- dodatak inhibitora (npr.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) elektrolitu.

### **3.2.3. Interkristalna korozija**

Grijanjem nehrđajućih čelika u određenom temperaturnom području izlučuju se iz kristalita različiti precipitati, među kojima najveći problem predstavljaju metalni karbidi  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (slika 6. a). Time se neposredno uz česticu precipitata drastično smanjuje udio kroma u zrnju metala, a ako se on spusti ispod 10,5 % metal lokalno postaje sklon interkristalnoj koroziji u korozivnom elektrolitu. Za čelik se tada kaže da je u senzibiliziranom stanju jer nastaju korozijski mikročlanci u kojima je mala anoda od čelika osiromašenog kromom u kontaktu s velikom katodom, koju čine površine pasivne jezgre zrna i čestice  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

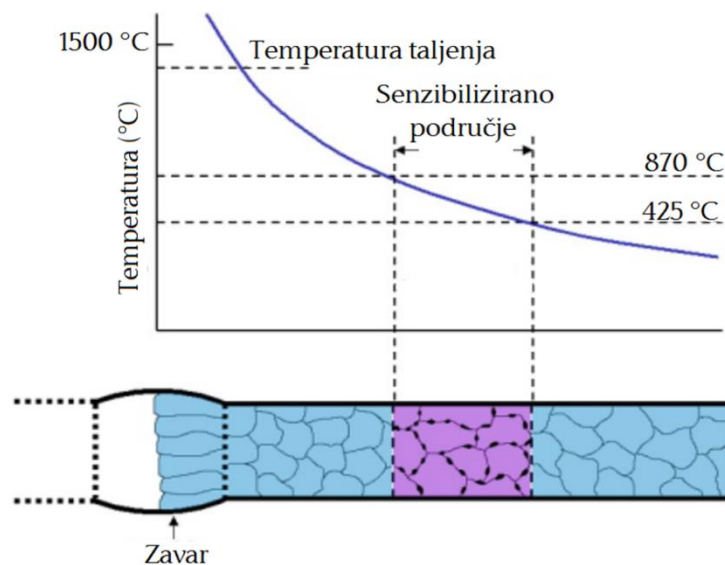
Interkristalnu je koroziju vrlo teško primijetiti, ali ona katastrofalno smanjuje čvrstoću čelika (slika 6. b), a u konačnici uzrokuje runjenje metalnih zrna.



**Slika 6. Interkristalna korozija: (a) izlučivanje karbida [9], (b) SEM fotografija loma žice po granicama zrna [10]**

Austenitni se čelici senzibiliziraju na interkristalnu koroziju na temperaturama između 400 i 900 °C, a posebice u intervalu od 700 do 800 °C jer je dovoljna izloženost od samo jedne minute. Za razliku od austenitnih, feritni se čelici senzibiliziraju tek na temperaturama većim od 925 °C i općenito su manje skloni interkristalnoj koroziji jer se kod njih karbidi izlučuju i unutar zrna, a ne samo intergranularno. Sklonost interkristalnoj koroziji uvjetovana je, prvenstveno, udjelom ugljika koji u klasičnim feritnim i austenitnim čelicima obično iznosi 0,06 – 0,12 %. Toj sklonosti, međutim, pridonosi i udio dušika pošto se veže u miješane (Cr, Fe) – nitride s visokim udjelom Cr. Kada se čelik nađe u senzibiliziranom stanju interkristalnu će koroziju dodatno ubrzati izloženost kiselim otopinama i neutralnim otopinama s aktivatorom (najčešće  $\text{Cl}^-$ ). Zone uz zavar u kojima je temperatura dovoljno dugo bila između 700 i 800 °C (vrijedi za austenitne čelike), a dodatno su izložene korozivnom elektrolitu, žarišta su interkristalnog razaranja u dubinu kako je prikazano na slici 7. Konačna posljedica tog procesa je raspad uz zavar (e. *weld decay*). Te su zone obično široke 3 – 6 mm, a započinju na udaljenosti 4 – 10 mm od ruba zavora [1].





**Slika 7. Senzibilizacija nehrđajućeg čelika uz zavar [11]**

Za smanjenje sklonosti interkristalnoj koroziji razlikuju se mjere za austenitne i feritne čelike. U slučaju austenitnih čelika senzibilizacija se može spriječiti [9]:

- žarenjem (1050 – 1100 °C, 10 – 40 min) pri čemu se  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  otapa, nakon toga slijedi gašenje u vodi
- stabilizacijom karbidotvornim metalima u odgovarajućim masenim omjerima: Ti (~4 x %C), Nb (~8 x %C), Ta (~15 x %C), legurom Nb-Ta (8 – 15 x %C)
- snižavanjem udjela  $\text{C} < 0,03 \%$  što onemogućuje izlučivanje karbida.

Smanjenje sklonosti feritnih čelika [9]:

- žarenje (650 – 815 °C, 10 – 60 min)
- stabilizacija s Ti, Nb, Ta
- sniženje udjela  $\text{C} < 0,01 \%$ .

### 3.2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija nehrđajućih čelika javlja se u specifičnim elektrolitima uz vlačna naprezanja, koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska (nametnuta). Zaostala naprezanja mogu nastati kao posljedica plastične deformacije čelika, zavarivanja, lijevanja i sl., a opasni elektroliti sadrže  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  (imaju visoku pH vrijednost) ili  $\text{H}_2\text{S}$ . Napetosna korozija izaziva

raspucavanje čelika u obliku transkristalnih ili interkristalnih pukotina, koje su redovito razgranate što se vidi na slici 8. Konačna je posljedica raspucavanja krhki lom predmeta, fenomen koji se u literaturi često označava sa SCC (e. stress corrosion cracking). Što je veća koncentracija opasnih tvari u elektrolitu za pojavu napetosne korozije dovoljno je manje vlačno naprezanje, a svoj utjecaj pokazuje i temperatura tako da se ispod  $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ovaj tip korozije ne pojavljuje.



**Slika 8. Poprečni presjek pukotine nastale napetosnom korozijom na čeliku AISI 304 izloženom običnoj vodi temperature  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  [12]**

Napetosnoj koroziji pogoduje naizmjenično vlaženje plohe kloridnom otopinom i sušenje, jer se pri sušenju isparavanjem vode povećava koncentracije klorida, a pristup kisika je u takvim situacijama vrlo olakšan. Stoga se napetosna korozija često javlja na zavarenim konstrukcijama od nehrđajućeg čelika, izloženima zapljuskivanju morskom vodom i vjetru koji puše s mora. Treba napomenuti da su čelici sitnijeg zrna otporniji na napetosnu koroziju. Isto vrijedi i za feritne čelike u usporedbi s austenitnima. Smanjenje sklonosti napetosnoj koroziji postiže se [1, 9]:

- zamjenom austenitnog čelika feritnim ili dupleks čelikom
- popuštanjem vlačnih napetosti toplinskom obradom (npr. odžarivanje)
- površinskom transformacijom vlačnih u tlačne napetosti obradom mlazom sačme, staklenih kuglica i sl.
- deaktivacijom medija (deaeracija, demineralizacija ili destilacija)
- povećanjem sadržaja ferita u metalu zavara oko 50%
- dodatkom inhibitora (npr. fosfata, nitrata, acetata)



- sniženjem temperature elektrolita
- katodnom zaštitom.

Premda nema karakter korozije, vodikom pobuđeno raspucavanje (e. *hydrogen induced cracking*, HIC) fenomenološki se ne razlikuje od raspucavanja nehrđajućih čelika napetosnom korozijom. Ta pojava posljedica je „vodikove bolesti“, tj. apsorpcije atomarnog vodika u metalu. Suprotno nego kod SCC, HIC je intenzivniji na nižim temperaturama, a feritni čelici podložniji su mu od austenitnih. Apsorpcija vodika zbiva se pri kiselinom dekapiranju (npr. pri čišćenju zavara i ZUT kiselim otopinama ili pastama), a pogotovo pri katodnom dekapiranju. U oba se slučaja na metalu razvija atomarni vodik koji metal lako upija. HIC se sprječava [1]:

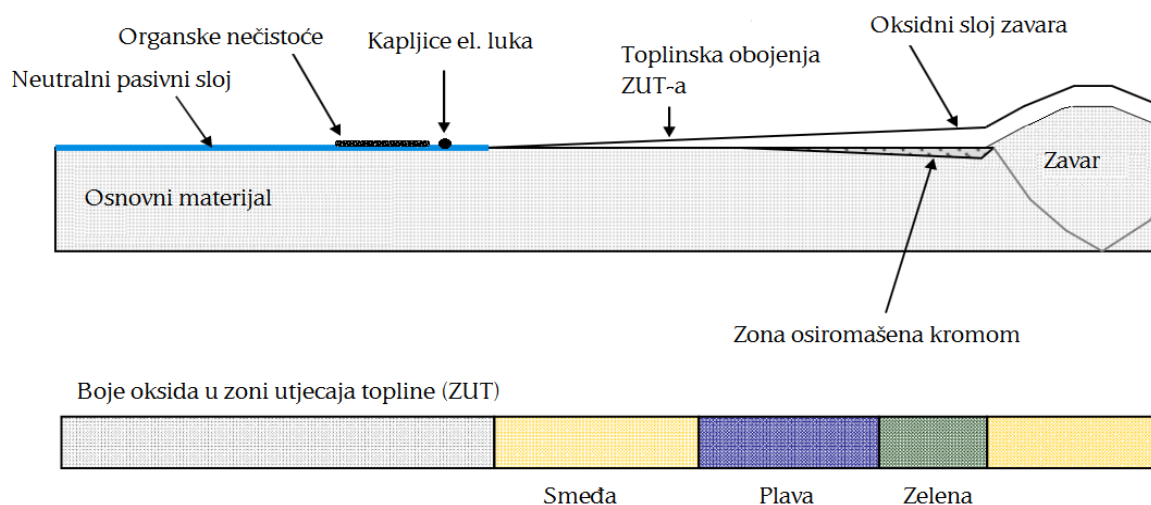
- primjenom austenitnih čelika s povišenim udjelima Ni i Mo
- desorpcijom vodika iz feritnih i dupleks čelika dugotrajnim grijanjem (1 – 20 h) pri 150 – 250 °C
- uklanjanjem tzv. otrova za spajanje 2H u H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>S, S<sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, As i Sb spojeva itd.) iz otopina za čišćenje zavara na feritnim i dupleks čelicima.

## 4. NAKNADNA OBRADA POVRŠINE ZAVARENIH SPOJEVA

### 4.1. Uzroci nastanka korozijskih oštećenja zavora

1. **Pobojanost čelika** – nastaje lokalno prilikom zavarivanja zbog oksidacije na visokim temperaturama. Razlike u boji ukazuju na razlike u sastavu oksidnog sloja i njegovoj debljini koja pak ovisi o parametrima kao što su unos topline, sadržaj kisika u plinu za zavarivanje i osnovni materijal. Budući da oksidni sloj nastao na zavaru nema jednaka zaštitna svojstva kao tanki oksidni sloj – pasivni sloj koji prekriva ostatak površine nehrđajućeg čelika očigledna je potreba za njegovim uklanjanjem. Zajedno s pobojenjima uklanja se i ispod njih prisutan sloj osiromašen kromom [13, 14].
2. **Pogreške zavarenog spoja** – nedovoljna penetracija, pore, uključine troske, ugorine, prskanje metalnih kapi i oštećenja zbog grešaka kod uspostavljanja električnog luka tipični su primjeri pogrešaka uzrokovanih neprimjerenom tehnikom zavarivanja. Iste greške osim što imaju negativan utjecaj na lokalnu korozijsku postojanost, utječu i na mehanička svojstva te otežavaju ostvarivanje zahtijevane čiste površine. Ukoliko ih je nemoguće izbjeći prilikom zavarivanja, ove je pogreške potrebno ukloniti mehaničkom obradom ili popraviti navarivanjem.
3. **Onečišćenje površine željezom** – kontaminacija česticama željezne prašine moguća je tijekom strojne ili ručne obrade (valjanje, savijanje, rezanje, brušenje) alatima koji su prethodno korišteni za obradu niskolegiranih i nelegiranih čelika, kao i tijekom transporta ili skladištenja s raznorodnim materijalima. U vlažnoj atmosferi dolazi do njihove korozije, čime značajno oštećuju pasivni sloj [13]. S ciljem utvrđivanja prisustva čestica željeza može se primijeniti jednostavan test. Potencijalno kontaminirana površina ispire se običnom vodom i suši se. Dokaz za prisustvo čestica željeza bit će pojava hrđe na tretiranoj površini unutar 24 sata. Preciznija metoda indicacije željeznih čestica naziva se feroksil test. Znak prisustva željeza je pojava plave boje samo nekoliko minuta nakon nanošenja otopine dobivene miješanjem destilirane vode (94 %), 60 – 67 % dušične kiseline (3 %) i kalijevog ferocijanida (3 %). Ton boje približno pokazuje stupanj onečišćenja. Kao najuspješnija metoda za uklanjanje čestica željeza navodi se nagrizanje u kiselinama uz prethodno provedeno odmašćivanje površine [16].

- 4. Hrapavost površine** – neujednačeni i neravni zavari, kao i pregrubo obrađene ili brušene površine pogodne su za nakupljanje neželjenih čestica koje sa sobom nose povećanu sklonost koroziji. Grubo brušenje uz to unosi i zaostala naprezanja koja povećavaju rizik od napetosne i rupičaste korozije. Kako bi se izbjegle navedene opasnosti za mnoge se primjene propisuje maksimalno dozvoljena hrapavost površine (parametar Ra) [15].
- 5. Organska onečišćenja** – različita organska onečišćenja, koja svoje porijeklo imaju u primijenjenim sredstvima za hlađenje i podmazivanje, različitim uljima ili bojama, ostacima ljepljivosti, a ponekad i u otiscima prstiju mogu u agresivnim sredstvima uzrokovati koroziju u procijepu. Naime, ova onečišćenja lokalno onemogućuju dovoljno prisustvo kisika, koji je nužan za nastanak i održanje pasivnog filma, te dolazi do nehomogenosti u istom, a u kombinaciji s agresivnim medijem dolazi do nastanka korozije u procijepu. Iako sama po sebi organska onečišćenja u neagresivnim sredinama nisu uzročnici korozije, nužno ih je odstraniti kako bi se moglo provesti uspješno uklanjanje onečišćenja željezom. Otkrivanje organskih onečišćenja uglavnom se radi vizualnom kontrolom, jedino prozirni uljni filmovi mogu predstavljati problem. U tom slučaju kontrola se vrši prskanjem vode na površinu, a kao dokaz prisustva ulja javljaju se „otoci“ u vodenom sloju. Uklanjanje organskih onečišćenja vrši se prikladnim otopinama pri čemu je bitno naglasiti kako one ne smiju sadržavati klor, budući da kloridi mogu zaostati u porama i tako pospješiti nastanak napetosne korozije. U jednostavnijim slučajevima kao metoda čišćenja može se primijeniti visokotlačni vodeni mlaz [15, 16].



**Slika 9. Tipične površinske greške i boje oksida prilikom zavarivanja [17]**

Zavari i područja površine oko njih (ZUT), kao potencijalna područja posebne podložnosti lokalnim oblicima korozijskog razaranja zahtijevaju posebne postupke obrade. Ti se postupci svode na metode pomoću kojih je s površine nehrđajućeg čelika moguće ukloniti nastale nehomogenosti kako bi se uspostavila prvobitna svojstva korozijske postojanosti. Ovisno o obliku, količini i tipu nastalih promjena – nehomogenosti, te traženoj kvaliteti površine zavarenog dijela ili konstrukcije moguće je primijeniti neku od dostupnih tehnika naknadne obrade površine, a one se mogu podijeliti u dvije skupine:

1. mehaničke
2. kemijske.

Vrlo se često kod obrade zavarenih spojeva izvode kombinacije ovih tehnika iz razloga što primjenom samo jedne od njih nije moguće u dovoljnoj mjeri ukloniti sve promjene – oštećenja nastala prilikom zavarivanja. Uglavnom se prednost daje kemijskim metodama obrade iz razloga što većina mehaničkih postupaka uzrokuje pogrubljenje površine. Osim toga, mnogo je lakše spriječiti onečišćenje površine prilikom kemijskog čišćenja. S druge pak strane, zakonski propisi o zaštiti okoliša, zaštiti na radu, kao i problemi povezani s neutralizacijom otpadnih voda, čimbenici su koji mogu ograničiti primjenu kemijskih metoda.

#### 4.2. Mehaničko čišćenje

Mehaničko čišćenje nužno je primijeniti ako sa zavara želimo ukloniti veća oštećenja kao što su duboki risovi, nadvišenja zavarenog spoja, kapljice dodatnog metala i sl. Prilikom izbora i provođenja ovih metoda treba biti oprezan budući da nepravilnom primjenom mogu donijeti više štete nego koristi. Među njih spadaju:

1. **Brušenje** – omogućuje dobivanje različitih kvaliteta hrapavosti površine, ovisno o korištenom brusnom alatu. Pritom valja naglasiti da finije obrađena površina znači i bolju korozijsku postojanost tako da obrada nikada ne smije biti grublja nego što je to potrebno, a prema zahtjevu treba nakon grube pristupiti finijoj obradi, npr poliranju. Ne smiju se koristiti alati kojima se prethodno vršila obrada ugljičnog ili niskolegiranog čelika. Treba posvetiti pozornost o brzini brušenja i pritisku kako bi se izbjegla pojava neželjenih toplinskih pobojenja [15].
2. **Čišćenje mlazom abraziva** – pjeskarenje i sačmarenje primjenjuju se za uklanjanje visokotemperaturnih oksida, ali i onečišćenja željezom. Sačma ili pijesak koji se

koriste za nehrđajuće čelike ne smiju prethodno biti u kontaktu s ugljičnim čelicima, ne smiju biti prestari, jer se vrlo brzo onečišćuju iako su korišteni samo za nehrđajuće čelike. Sam postupak treba izvesti sa što je moguće manjim tlakom i kutom s obzirom na tretiranu površinu kako bi se izbjegla njena oštećenja u vidu otisaka čestica abraziva. Osim čišćenja oksida kuglice stakla kao abrazivno sredstvo daju površini zadovoljavajuću hrapavost, a unoseći tlačna naprezanja poboljšavaju otpornost na napetosnu koroziju i na zamor [13, 15].

Od svih metoda najlošiji izbor je pjeskarenje površine nehrđajućeg čelika te je stoga treba izbjegavati [16].

3. **Četkanje** – za uklanjanje toplinskih pobojenja dobar rezultat daje primjena četaka od nehrđajućeg čelika ili polimera. Ova metoda ne uzrokuje ozbiljnije pogrubljenje površine, ali ne odstranjuju zonu osiromašenu kromom ispod oksidnog filma. Kao i kod svih metoda mehaničke obrade treba paziti da alat nije ranije korišten za obradu ugljičnih ili niskolegiranih čelika [14].

#### 4.3. Kemijsko čišćenje

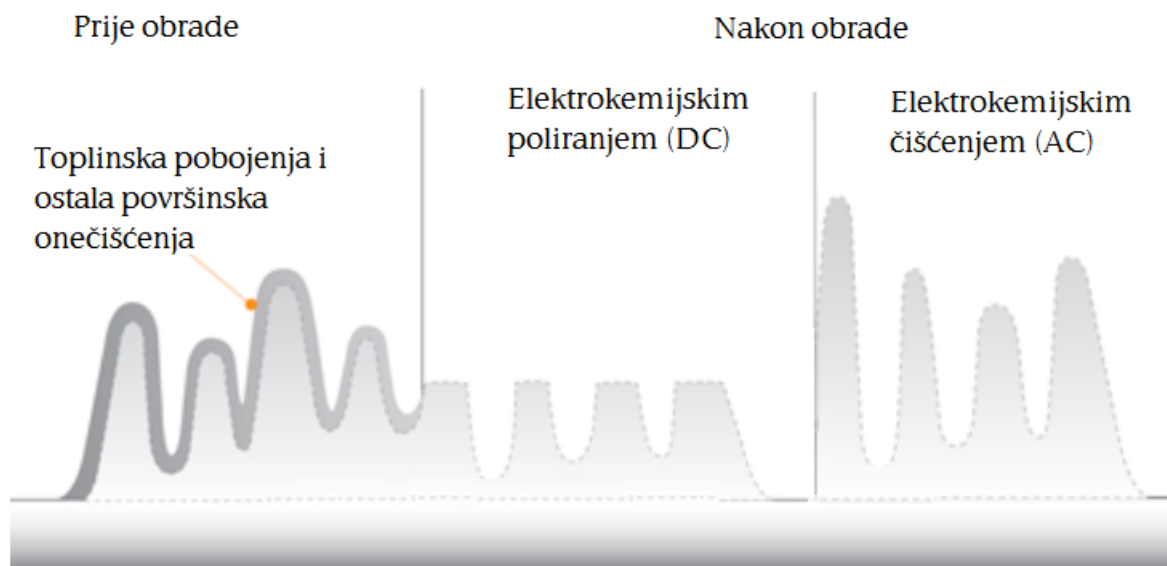
Metode kemijskog čišćenja prikladne su jer za razliku od mehaničkih omogućuju uklanjanje visokotemperaturnih oksida bez narušavanja kvalitete površinske hrapavosti. Štoviše, elektropoliranjem se kvaliteta površinske hrapavosti uvelike povećava. Osim što kontroliranom korozijom uklanjaju površinski sloj, selektivno uklanjaju i područja najveće osjetljivosti na koroziju, kao što su zone osiromašene kromom. Kao što je rečeno, prije bilo kojeg postupka kemijskog čišćenja, s površine treba ukloniti sva organska onečišćenja.

Metode kemijskog čišćenja među koje spadaju nagrizanje, elektropoliranje i do neke mjere pasivacija selektivno odstranjuju područja niske korозиjske otpornosti, koja bi u protivnom bila potencijalna mjesta lokalne korozije. U pogledu rizika od opće korozije u kiselim otopinama, površinska hrapavost obično nema značajniji utjecaj.

#### 4.3.1. Elektrokemijsko čišćenje

Primjenom elektrokemijske obrade osigurava se optimalna korozijska postojanost. Postiže se visokosjajna površina metala, a što je najvažnije dolazi do smanjenja površinske hrapavosti te je moguće ispuniti visoke higijenske zahtjeve koji se traže u farmaceutskim i prehrambenim postrojenjima. Ujedno je to i najkvalitetnija i najskuplja obrada. U osnovi se ne razlikuje od kemijske obrade. Uz djelovanje izmjenične električne struje relativno niskog napona (od 8 do 50 V) i pogodnog elektrolita (mješavina fosforne i sumporne kiseline) s površine metala se otapaju prisutna onečišćenja, prvenstveno pobojanost površine, ostavljajući čistu površinu koja je korozijski otpornija. Elektrokemijska je obrada efikasna i koristi se tek nakon obavljene mehaničke obrade. Nakon elektrokemijske obrade nužno je tretiranu površinu isprati i, ako je potrebno, primijeniti neki od postupaka pasivacije površine.

Lokalnim elektropoliranjem postižu se odlični rezultati u uklanjanju toplinskih obojenja, a uvelike se smanjuje i hrapavost površine, kako je to prikazano na slici 10. U tu svrhu obrađivana površina ima ulogu anode koja, priključena na istosmjernu struju, biva žrtvom kontrolirane korozije. Elektropoliranje se najčešće koristi kao završna obrada nakon kemijskog čišćenja nagrivanjem [16, 18].



**Slika 10. Usporedba djelovanja elektrokemijskog čišćenja i poliranja na onečišćenoj površini nehrđajućeg čelika [19]**

Elektrokemijsko poliranje zgodno je za čišćenje zavara jer male dimenzije i masa uređaja omogućuju i njegovu primjenu na terenu (slika 11.).



**Slika 11. Elektrokemijsko čišćenje zavora uređajem SURFOX 204 [19]**

Neke od prednosti elektrokemijske obrade [18]:

- eliminira površinske mikropukotine
- produkt je svijetla, glatka, metalno čista površina bez napetosti i otpornija na koroziju
- može se primijeniti na složenim oblicima
- nakon elektrokemijske obrade smanjeno je zadržavanje i nakupljanje nečistoća i bakterija na površini tretiranog materijala.

#### **4.3.2. Nagrizanje u kiselinama**

Nagrizanje u kiselinama, tzv. bajcanje, najčešće je korištena kemijska metoda uklanjanja oksida i onečišćenja željezom s površina nehrđajućih čelika. Nakon nagrizanja obavezno slijedi ispiranje površine vodom sa što manjim sadržajem klorida. Nagrizanje se uobičajeno vrši u mješavini dušične i fluorovodične kiseline koje zbog svoje agresivne prirode zahtijevaju oprezno rukovanje i propisno odlaganje. Zbog rizika od nastanka rupičaste korozije treba izbjegavati upotrebu sredstava na bazi klora (npr. HCl).

Učinkovitost nagrizanja ovisi o sljedećim čimbenicima [15]:

- Površina – ne smije biti prekrivena organskim onečišćenjima.
- Temperatura – učinkovitost kiselina, a time i brzina nagrizanja, znatno raste s temperaturom.

- Sastav i koncentracija kiseline – normalna kupka za nagrivanje sadrži 8 – 20 % volumnog udjela dušične i 0,5 – 5 % volumnog udjela fluorovodične kiseline.
- Vrsta nehrđajućeg čelika – visokolegirani čelici traže agresivniju mješavinu kiselina ili obradu na višim temperaturama kako bi se izbjeglo predugotrajno tretiranje. Prema sklonosti nagrivanju čelici se dijele u tri grupe, kako je prikazano u tablici 1. Svaki čelik nosi ocjenu od 1 (lako nagrivanje) do 4 (teško nagrivanje).
- Debljina i vrsta oksidnog sloja – ovisi prije svega o primijenjenom postupku zavarivanja. Zavarivanje s učinkovitim zaštitnim plinom (sa što manje kisika) stvorit će minimalnu količinu oksida. Ako su oksidi obilniji i s većim sadržajem metala, kao kod visokolegiranih nehrđajućih čelika, prije nagrivanja se preporuča alkalna solna kupka ili mehanička predobrada kako bi se oni slomili i uklonili.
- Hrapavost površine – gruba toplo valjana površina pruža veći otpor nagrivanju nego glatka hladno valjana.



**Tablica 1. Grupe nehrđajućih čelika prema obradivosti nagrivanjem [15]**

Grupa	EN	ASTM	Obradivost nagrivanjem *
1	1.4301	304	1
	1.4401	316	2
	1.4404	316 L	2
	1.4571	316 Ti	2
	1.4436	316	2
2	1.4162	S32101	3
	1.4362	S32304	3
	1.4462	S32205	3
	1.4439	S31726	3
	1.4539	904 L	3
3	1.4410	S32750	4
	1.4547	S31254	4
	1.4565	S34565	4

\* Obradivost nagrivanjem kreće se od 1 (lagano za nagrivanje) do 4 (teško za nagrivanje)

Prema obliku primjene razlikuju se sljedeće metode kemijskog čišćenja [15]:

- **Nagrivanje u kupki** – metoda koja zahtijeva prikladnu opremu, a uz to ograničena je i na tretmane manjih obradaka. Izbor mješavine kiselina i temperature kupke (20 – 65 °C) ovisi o vrsti nehrđajućeg čelika i tipu prisutnih oksida. Općenito vrijedi pravilo da se nehrđajući čelici s manjim sadržajem legiranih elemenata moraju tretirati na nižim temperaturama kako ne bi došlo do prekomjernog nagrivanja i pogrubljenja površine. Osim temperature i koncentracije kiselina, učinkovitost nagrivanja ovisi i o sadržaju slobodnih metala u kupki (najčešće željeza). Veća koncentracija željeza zahtijeva veću temperaturu kupke. Gruba je preporuka da koncentracija slobodnog željeza u kupki mjerena u g/l ne smije biti viša od njene temperature izražene u stupnjevima Celzijevim. Zato sadržaj kupke treba isprazniti i zamijeniti novom kiselinom već pri koncentraciji željeza 40 – 50 g/l. Zbog razlika u sastavu ili u načinu proizvodnje dijelova koje treba čistiti ne postoji jedinstvena mješavina kiselina koja bi bila primjenjiva za svaki dio. Kiseline koje se najčešće susreću su dušična (HNO<sub>3</sub>), fluorovodična (HF), sumporna (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i klorovodična (HCl) [15, 20].

Dušična kiselina jedina je oksidirajuća dok su ostale reducirajuće. Zbog toga, dušična kiselina ne uništava već postojeći tanki zaštitni oksidni sloj na površini čelika. Ostale, reducirajuće kiseline, djeluju tako da reduciraju površinske okside sa zavaru, ali pritom uklanjaju i zaštitni pasivni film, ostavljajući površinu čelika podložnu napadu korozije. Radi kombiniranja korisnih svojstava oksidirajućih i reducirajućih kiselina najčešće se primjenjuju u kombinaciji. Dušična, kao kiselina za zaštitu metala ili pasivaciju, najčešće se miješa s fluorovodičnom kiselinom čija je zadaća odstranjivanje nepoželjnih oksida. Mijenjanjem relativnih udjela ovih dvaju kiselina u kupki i njene temperature postižu se varijacije u svojstvima, a time primjenjivost za širok spektar čelika [20].

Sumporna kiselina primjenjuje se radi manjih troškova i bržeg djelovanja kao početni korak za uklanjanje debljih oksida. Nakon nje uvijek slijedi precizniji tretman mješavinom dušične i fluorovodične kiseline.

Klorovodična kiselina u osnovi ima slično djelovanje kao i sumporna. Budući da je vrlo jaka kiselina koja napada i osnovni metal i stvara sa željezom željezne kloride koji uzrokuju rupičastu koroziju ne smije se predugo zadržavati na površini.

Fluorovodična kiselina nikada se ne primjenjuje samostalno. Zbog ozbiljnih rizika, pri njenom rukovanju korisnici se obavezno moraju pridržavati propisanih mjera opreza.

Za uklanjanje tanjih oksida i onečišćenja željezom mogu se koristiti i neke organske kiseline. U primjeni su limunska, glikolna i mravlja kiselina. Najčešća je primjena limunske kiseline, prvenstveno zbog bezopasnog rukovanja. Prihvatljivo vrijeme djelovanja i čistoća dobivene površine dobivaju se primjenom 3 – 5 postotne limunske kiseline uz dodatak amonijevog hidroksida kako bi se dobila pH vrijednost između 3 i 4.



**Slika 12. Obradak prije (lijevo) i nakon (desno) nagrizanja u kupki [21]**

U nastavku su nabrojani i ukratko opisani najčešći postupci nagrizanja Cr-Ni nehrđajućih čelika [20]:

- Nagrizanje u  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  – mješavine fluorovodične i dušične kiseline u vodi spadaju među najučinkovitije i najčešće korištene metode kemijskog čišćenja nehrđajućih Cr-Ni čelika. Kako bi se izbjegla interkristalna korozija čelici koji se nagrizaju trebali bi biti odžareni i stabilizirani. Koncentracija pojedine kiseline u vodenoj otopini ovisi o količini i vrsti oksida te o stanju osnovnog metala. Za uklanjanje slabijih oksida dovoljan je volumni udio 12 – 15 % dušične i 1 % fluorovodične kiseline, dok za otpornije okside koncentraciju fluorovodične kiseline treba povećati na 2 – 3 %. Temperature kupke uobičajeno su od 40 do 60 °C, a ako je čelik u senzibiliziranom stanju temperatura ne bi smjela biti veća od 40 °C. Ako nam uvjeti ne dozvoljavaju primjenu propisanih temperatura kupke, nagrizanje se uz neke manje promjene može odraditi i na sobnoj temperaturi. U tom slučaju vrijeme držanja u kupki svakako treba produžiti; smanjiti udio dušične, a povećati udio fluorovodične kiseline; onečišćena mjesta na površini obratka trebalo bi povremeno ribati, a mješavinu miješati. Svakako treba paziti i na vrijeme držanja (10 – 15 min) u kupki kako ne bi došlo do pretjeranog nagrizanja osnovnog metala. Nakon vađenja obradaka iz kupke obavezno ih treba isprati u čistoj toploj vodi i osušiti.
- Nagrizanje u  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  – kako bi se izbjeglo rukovanje opasnom fluorovodičnom kiselinom ona se može zamijeniti klorovodičnom. Međutim, pošto klorovodična kiselina djeluje razarajuće na sve vrste čelika, treba voditi računa da u mješavini uvijek bude prisutna dovoljna količina dušične kiseline. Iskustveno je dokazano da omjer treba biti minimalno 10:1 u korist dušične kiseline. Važno je napomenuti da tretiranje ovom mješavinom treba vremenski ograničiti kako ne bi došlo do rupičaste korozije koju potiče klorovodična kiselina.
- Nagrizanje u  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  – obratci se uranjaju u otopinu s 8 – 12 % masenog udjela koncentrirane sumporne kiseline i 2 % kamene soli pri temperaturi 60 do 65 °C, u trajanju 5 do 20 minuta. Nakon toga slijede ispiranje vodom; umakanje u razrijeđenu dušičnu kiselinu (10 – 15 %) temperature 40 do 60 °C; i konačno ispiranje toplom čistom vodom.

- Nagrizanje u HCl – slični rezultati u nagrizanju postižu se zamjenom  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  s koncentriranom klorovodičnom kiselinom u koncentraciji 10 – 15 %. Isto tako zbog nastajanja željezovih klorida povećana je opasnost od nastanka nepoželjnih oštećenja u osnovnom metalu – pitova.

Što se tiče nehrđajućih čelika s visokim sadržajem kroma, nagrizanje u kiselinama puno je teže nego kod Cr-Ni čelika. Teže je pronaći odgovarajući sastav otopine pošto svojstva oksidnog sloja u većoj mjeri ovise o vrsti čelika, odnosno o udjelu kroma i ugljika. Vrste pogodne za toplinsku obradu u očvrnutom stanju ne smiju se nagrizati zbog osjetljivosti na lom. Zbog toga se kod tih čelika češće primjenjuju neki od mehaničkih postupaka čišćenja. Nakon žarenja svi se mogu podvrgnuti nagrizanju u  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  kupci slično kao što je to opisano za Cr-Ni čelike. Čvrsto prijanjajući oksidi kakvi se mogu susresti na čelicima tipa 403, 410, 416 i 430 nakon sporog hlađenja s 840 °C uklanjaju se jednom od ovih dvaju metoda [20]:

1. Pjeskarenje čistim kvarcnim pijeskom i nakon toga nagrizanje u normalnoj  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  kupci za uklanjanje preostalih oksida.
  2. Kratkotrajno nagrizanje u otopini s 8 – 10 % masene koncentracije sumporne kiseline i 2 % kamene soli pri temperaturi 60 – 70 °C. Nakon ispiranja vodom slijedi tretman u  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  kupci.
- **Nagrizanje pastom** – primjenjuje se kada obratke zbog veličine nije moguće nagrizati u kupci, ili ako se tretiranje želi ograničiti samo na manju površinu obratka, npr. zonu neposredno oko zavarenog spoja (slika 13.). Takve se paste obično kupuju kao gotove mješavine, ali se mogu i napraviti miješanjem mješavine kiselina (najčešće  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ ) s vezivom koje može biti čađa, grafit, dijatomejska zemlja ili neki drugi materijal potpuno inertan na korištene kiseline. Nanose se kistovima otpornim na kiseline ili staklenim štapom. Paste nisu učinkovite na niskim temperaturama (5 – 10 °C). U odnosu na nagrizanje u kupkama rizik od prekomjernog nagrizanja je manji. Problem koji se može javiti je isušivanje paste isparavanjem hlapljivih sastojaka čime se smanjuje njena učinkovitost te se otežava njeno ispiranje. Zbog toga treba izbjegavati njenu primjenu na temperaturama višim od 40 °C, odnosno na površinama izloženim direktnoj sunčevoj svjetlosti. Okvirno vrijeme za držanje paste na metalnoj površini iznosi 5 minuta. Ako

nakon jednog tretmana sve nečistoće nisu uklonjene pastu treba nanijeti ponovo, ali nikada se ne smije na površini zadržati dulje od 5 minuta. Nakon uklanjanja paste slijedi obavezno ispiranje obrađene površine vodom. I ovdje valja podsjetiti da paste s  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  mogu štetno djelovati na zone precipitacije karbida, dok one s  $\text{HCl}$  vrlo brzo ravnomjerno nagrízaju cjelokupnu tretiranu površinu. Ako je zavarivanje provedeno obloženim elektrodama, uklanjanje nastale ljuske na zavaru prvo treba obaviti na neki drugi način, a tek onda slijedi nanošenje paste [15, 20].



Slika 13. Čišćenje zavora pastom [22]

- **Nagrízanje prskanjem** – sastav sprejeva koji se koriste za nagrízanje sličan je sastavu već spomenutih pasti i kupki uz razliku što se dodacima poput veziva i površinski aktivnih tvari nastoji postići što bolja tiksotropija i adekvatna viskoznost. Nanošenje sredstva za nagrízanje prskanjem prikladno je za obradu velikih površina (slika 14.), a djelomično je korisno i za uklanjanje onečišćenja česticama željeza [20].



Slika 14. Nanošenje otopine prskanjem [23]

### 4.3.3. Nagrizanje u solnim kupkama

U nekim slučajevima oksidni slojevi (ljuske) na zavarima mogu biti iznimno čvrsti i debeli pri čemu je gornji sloj, koji je u dodiru s atmosferom, bogat kisikom, dok je donji sloj uz površinu čelika bogat metalima. Prvi je topiv u nagrizaćućim kiselinama, ali potonji obično nije. U solnim kupkama dolazi ili do raspada oksida ili oksidacije čitavog sloja tako da on postaje bogat kisikom i topiv. Najčešće korištene soli su natrijev hidrid (NaH) i natrijev nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) [20]. Natrijev hidrid, jak reducens, dobiva se u kupki bezvodnog natrijevog hidroksida s dodatkom natrija i vodika. Nastoji se održati koncentracija od 1,5 do 2 % i temperatura 370 °C. Obradci se u kupku unose na stalcima ili u košarama i u njoj ostaju 15 – 20 minuta. Iz kupke idu direktno na gašenje u vodu kako bi toplinski šokovi pomogli u uklanjanju ostataka oksida. Nakon toga, provodi se neki od prije navedenih postupaka nagrizanja u kiselinama kako bi se neutralizirali kaustični ostaci i izbjelila površina.

S druge strane, natrijev nitrat je oksidans, i njegova je zadaća da u kupci na temperaturi 450 do 480 °C usitni, razgradi okside s površine obratka koji se zatim gasi u vodi i nagriza u kiselini. Nagrizanje koje slijedi nakon gašenja u vodi obično se provodi u 10 postotnoj otopini sumporne kiseline iz razloga što je jeftinija od dušične kiseline. Nakon tretmana sumpornom kiselinom pristupa se ispiranju vodom i uranjanju u 10 postotnu otopinu dušične kiseline na 50 do 65 °C koja ima zadatak da izbjeli i pasivira površinu obratka. Tretman se završava ispiranjem u toploj vodi i konačno sušenjem. Postoji i treća metoda jetkanja u solnim kupkama koje nisu niti oksidirajuće niti reducirajuće. Spajanjem obratka u krug električne struje tako da on bude pozitivan takve kupke djeluju oksidirajuće, čime od metalima bogatih oksida nastaju kisikom bogati oksidi. U suprotnom slučaju, ako je obradak negativan, kupka je reducirajuća. Tipične radne temperature ovakvih kupki kreću se oko 470 °C. Kao i prethodne dvije i ova metoda zahtijeva naknadno gašenje i tretman kiselinama [20].

Prednosti nagrizanja u solnim kupkama u odnosu na ostale metode su [20]:

- djeluju samo na okside, ne i na osnovni metal
- ne napadaju zone precipitacije karbida
- korisne su za čišćenje nehrđajućih čelika s visokim sadržajem kroma jer ne zahtijevaju prethodno pjeskarenje.

#### 4.3.4. Pasivacija

Pojam „pasivacija“, vezano za koroziju, javlja se s dva značenja koja treba razlikovati. U prvom slučaju pasivacija se definira kao gubitak elektrokemijske reaktivnosti određenih metala i legura (uključujući i čelike) u posebnim uvjetima. Za te metale kaže se da postaju „pasivni“ u okolišu i korodiraju vrlo sporo. S druge strane, pojam pasivacija, rabi se kao naziv za operaciju čišćenja površine dušičnom kiselinom. Čvrsto razdvajanje ta dva značenja nije moguće, primjerice pri tretmanu otopinom dušične kiseline oba su uključena [20].

Glavni cilj pasivacije je uklanjanje površinskih onečišćenja koja mogu uzrokovati promjenu boje površine ili njenu koroziju. Tipična onečišćenja su čestice željeza i onečišćenja nastala pjeskarenjem. Kompletним uklanjanjem ovih nečistoća nastaju povoljni uvjeti za formiranje nevidljivog oksidnog filma odgovornog za svojstva korozijske otpornosti. Zaštitni oksidni film na čistoj površini nehrđajućeg čelika nastaje uobičajeno u prisustvu kisika iz običnog zraka, a tretmanom dušičnom kiselinom taj se proces ubrzava tako da obrađeni dio postaje spreman za eksploataciju u korozivnoj sredini unutar 24 sata, dok bi na zraku trebalo oko 3 dana. Prije svakog postupka pasivacije površinu treba očistiti od oksida i organskih nečistoća kao što su masti, ulja i otisci prstiju, a nakon tretmana površinu treba isprati čistom vodom [24].

Najčešće se za pasivaciju koristi dušična kiselina koja je jaka mineralna kiselina pa učinkovito i brzo uklanja čestice željeza i tragove ostalih metala s površine nehrđajućeg čelika. U isto vrijeme dušična kiselina je i oksidacijsko sredstvo što znači da pospješuje nastanak pasivnog sloja kromovih oksida. Temperature pogodne za primjenu kreću se do 70 °C, vrijeme obrade od 20 minuta do 2 sata, a volumna koncentracija kiseline od 20 do 50 % [25].

Kako bi se izbjeglo rukovanje opasnom dušičnom kiselinom može se koristiti limunska kiselina, koja je osim toga biorazgradiva i ostavlja manje otpadnih voda za zbrinjavanje. Ipak, ograničenje kod njene primjene je što nije oksidans pa ne može pomoći u stvaranju kromovih oksida. Uglavnom se koristi za tretman manjih dijelova koji se neće koristiti u jakim korozivnim sredinama [25].

## 5. LITERATURNI PREGLED ISTRAŽIVANJA NA NEHRĐAJUĆEM ČELIKU

### 5.1. Inhibicija piting korozije nehrđajućeg čelika u kiselom mediju s 2-mercaptobenzoxazolom

U svom radu S. A. M. Refaey i autori ispitivali su korozijsko ponašanje uzoraka nehrđajućih čelika (304L i 316L) u otopinama HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> služeći se potenciodinamičkim, cikličkim voltamogramom, EDX i snimanjem elektronskim mikroskopom (SEM). Inhibicijsko djelovanje 2-mercaptobenzoxazola (MBO) na uzorcima istraživano je na različitim temperaturama (25, 40, 50 i 60 °C). Za MBO smjesu dokazano je da ima zadovoljavajuća inhibicijska svojstva za opću i piting koroziju na uzorku 316L SS u otopini HCl. Inhibicijska svojstva dobivena su zbog stvaranja gotovo netopivog bis-benzoxazolyl disulfida (BBOD) sloja i kompaktnog Fe-MBO kompleksnog filma na površini elektrode. Učinkovitost inhibicije povećavala se s porastom koncentracije MBO, ali je padala s rastom temperature [31].

### 5.2. Metastabilna piting korozija nehrđajućeg čelika 304 u otopini s 3,5 % NaCl

Wenming Tian i autori istraživali su potenciostatskom polarizacijom i trodimenzijskim video mikroskopom piting koroziju nehrđajućeg čelika 304. Rezultati su pokazali da brzina otapanja metastabilnih pitova raste s vremenom, a najveća je prije repasivacije. Prosječni vijek metastabilnih pitova padao je s naponom. Što se tiče vijeka pitova, prosječna maksimalna vrijednost trenutačnog prijeleza i broj nukleusa pitova povećavali su se s naponom. Metastabilni pitovi preoblikovali su se tijekom metastabilnog rasta iz oblika stošca u oblike s ravnim dnom. Pad napona mjeren je između unutrašnjosti pita i okolne otopine, a faktor za kontrolu rasta bila je difuzija kationa metala [28].

### 5.3. Obrada površine nehrđajućeg čelika 304L: Utjecaj na mikrostrukturu, elektrokemijska svojstva i otpornost na SCC

S. G. Acharyya i autori istraživali su utjecaj različitih operacija na površini čelika 304L na mikrostrukturu, elektrokemijska svojstva i otpornost na napetosnu koroziju. Uzorak



je bio podvrgnut žarenju, mehaničkoj obradi i brušenju. Mikrostruktura je promatrana stereomikroskopom i EBSD tehnikom (e. *electron back scattered diffraction*). Elektrokemijska priroda površine u mehanički obrađenom, brušenom i žarenom stanju ispitana je pomoću potenciodinamičke polarizacije i snimanja elektrokemijskim mikroskopom (SECM) u otopini boridnih pufera. Otpornost na napetosnu koroziju u različitim uvjetima ispitivana je izlaganjem uzoraka okolišu visoke temperature s  $\text{MgCl}_2$ . Rezultati su otkrili da velika plastična deformacija i zaostala naprezanja blizu površine nastala zbog obrade odvajanjem čine čelik 304L elektrokemijski puno aktivnijim i osjetljivijim na napetosnu koroziju. Brušeni uzorak pokazao je najveću vrijednost gustoće struje u području potencijala pasivnosti. Najmanju vrijednost pokazao je žareni uzorak. Mikro-elektrokemijska istraživanja pokazala su da obrada površine uz visoku hrapavost potiče lokalnu koroziju koja može dovesti do inicijacije pukotina [29].

#### **5.4. Utjecaj $\text{Cl}^-$ na svojstva pasivnog filma nastalog na nehrđajućem čeliku 316L u kiseljoj otopini**

G. Meng i autori istraživali su korozijska svojstva nehrđajućeg čelika 316L (316L SS) u otopinama s različitim koncentracijama kloridnih iona. Ispitivanja su provedena koristeći potenciodinamičku polarizaciju, kapacitivno mjerenje i Mott-Schottky analizu povezanosti. Rezultati su pokazali da se pasivne struje blago mijenjaju s dodatkom kloridnih iona. Piting potencijal ( $E_{\text{pit}}$ ) pada linearno s  $\log[\text{Cl}^-]$ . Točka koeficijenta defekta difuzije ( $D_o$ ) pasivnog filma raste linearno s rastom  $\log[\text{Cl}^-]$ . Rezultati su pokazali da piting korozija čelika 316L SS slijedi adsorpcijski mehanizam u NaCl otopini [30].

## 6. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja elektrokemijskih svojstava austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316 (EN 1.4401, X5CrNiMo17-12-2) u prirodnoj riječnoj vodi i u destiliranoj vodi s dodatkom 602 ppm kloridnih iona  $\text{Cl}^-$ . Neka fizikalna i kemijska svojstva korištene prirodne vode, mjerena pri temperaturi 21,4 °C prikazana su u tablici 2.

**Tablica 2. Fizikalna i kemijska svojstva prirodne vode**

$t$ [°C]	$pH$	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cmg}$ ]	$TDS$ [mg/l]	Salinitet [ppt]	Kloridi [mg/l]
21,4	7,16	372	185,1	0,11	25

Sva su ispitivanja provedena pri sobnoj temperaturi ( $23 \pm 2$  °C). Uzorci, ronđele promjera 16 mm, prije ispitivanja obrađeni su brusnim papirom granulacije P 600 te isprani etanolom. Uzorci su prikazani na slici 15., dok su njihov kemijski sastav te ekvivalentna masa i gustoća dani u tablici 3.



**Slika 15. Uzorci prije eksperimenta**

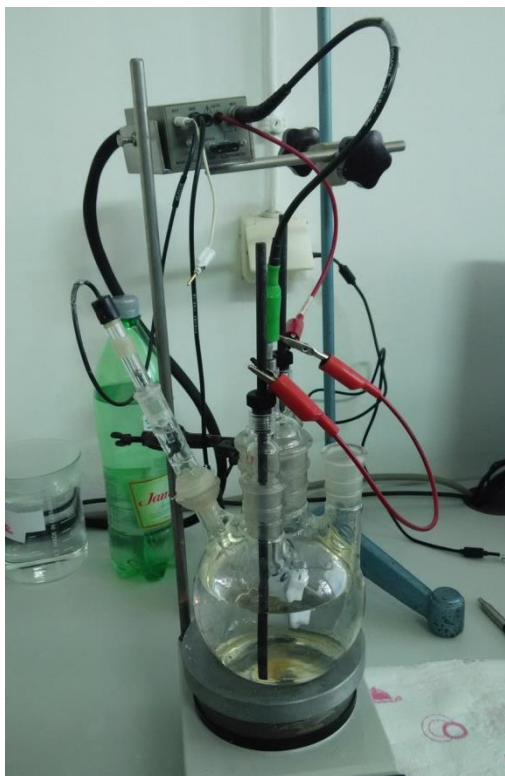
**Tablica 3. Sastav i svojstva uzoraka AISI 316 [26]**

Cr, %	Ni, %	Mo, %	Mn, ≤ %	C, ≤ %	N, ≤ %	Si, ≤ %	$E_w$ , g	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
16,5-18,5	10,0-13,0	2,0-2,5	2	0,07	0,11	1	25,5	7,96

Sam eksperiment sastoji se od 4 ispitivanja, i to za oba medija. Prvo je snimanjem  $E-t$  krivulje izmjeren korozijski potencijal  $E_{kor}$ . Zatim je metodom linearne polarizacije određen polarizacijski otpor  $R_p$  istog uzorka, a metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije  $v_{kor}$ . Nakon toga uzorak je zbog vjerojatnosti promjene površinskih svojstava zamijenjen novim, a slijedilo je ispitivanje cikličkom polarizacijom kojim je određeno područje pasivacije, odnosno zaštitni potencijal za piting koroziju  $E_{zpit}$ , i piting potencijal  $E_{pit}$  koji služe kao pokazatelji otpornosti ili sklonosti materijala rupičastoj i koroziji u procijepu.

Sva su ispitivanja provedena pomoću uređaja Potenciostat/Galvanostat Model 273A (slika 16.) uz primjenu računalnog programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na uređaj je spojena elektrokemijska ćelija s pripadajućim elektrodama: radnom (ispitivani uzorak), referentnom (ZKE, zasićena kalomel elektroda potencijala +0,242 V prema vodikovoj elektrodi) i dvije grafitne protuelektrode (pomoćne). Na slici 17. prikazana je elektrokemijska ćelija s ostalom opremom korištenom pri ispitivanju.

**Slika 16. Potenciostat/Galvanostat Model 273A**



Slika 17. Elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom

### 6.1. Korozijski potencijal

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode drži otvorenim, a razlika potencijala između radne i referentne elektrode prati se kao funkcija vremena. Općenito, krivulje u  $E-t$  dijagramu mogu biti rastuće ili padajuće, ovisno o vrsti materijala koji se ispituje. Budući da se u ovom ispitivanju radi o nehrđajućem čeliku krivulja je rastuća. Nakon nekog vremena, u ovom ispitivanju 1000 s, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  ili korozijskom potencijalu  $E_{kor}$  prema referentnoj elektrodi. Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ( $I_a = I_k = I_{kor}$ ) [31].

Očitavanjem iz dobivenih dijagrama dobiveni su rezultati prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Korozijski potencijal u pojedinom mediju

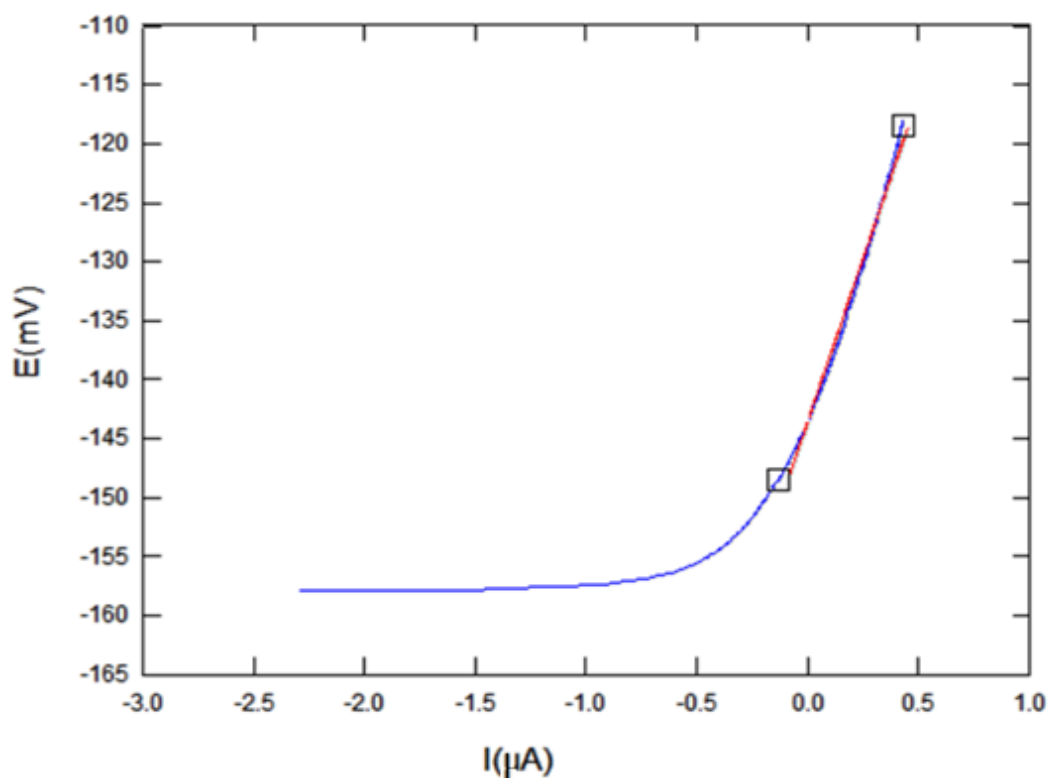
AISI 316	$E_{\text{kor}}$ vs ZKE [mV]
Prirodna voda	-107
Voda sa 602 ppm $\text{Cl}^-$	-140

## 6.2. Polarizacijski otpor

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal – struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ( $E = E_{\text{kor}} \pm 20 \text{ mV}$ ). Formula prema kojoj se on računa je Ohmov zakon:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

Iz dijagrama  $E - I$  (slika 18.) očitane su vrijednosti polarizacijskog otpora, a prikazane su u tablici 5.

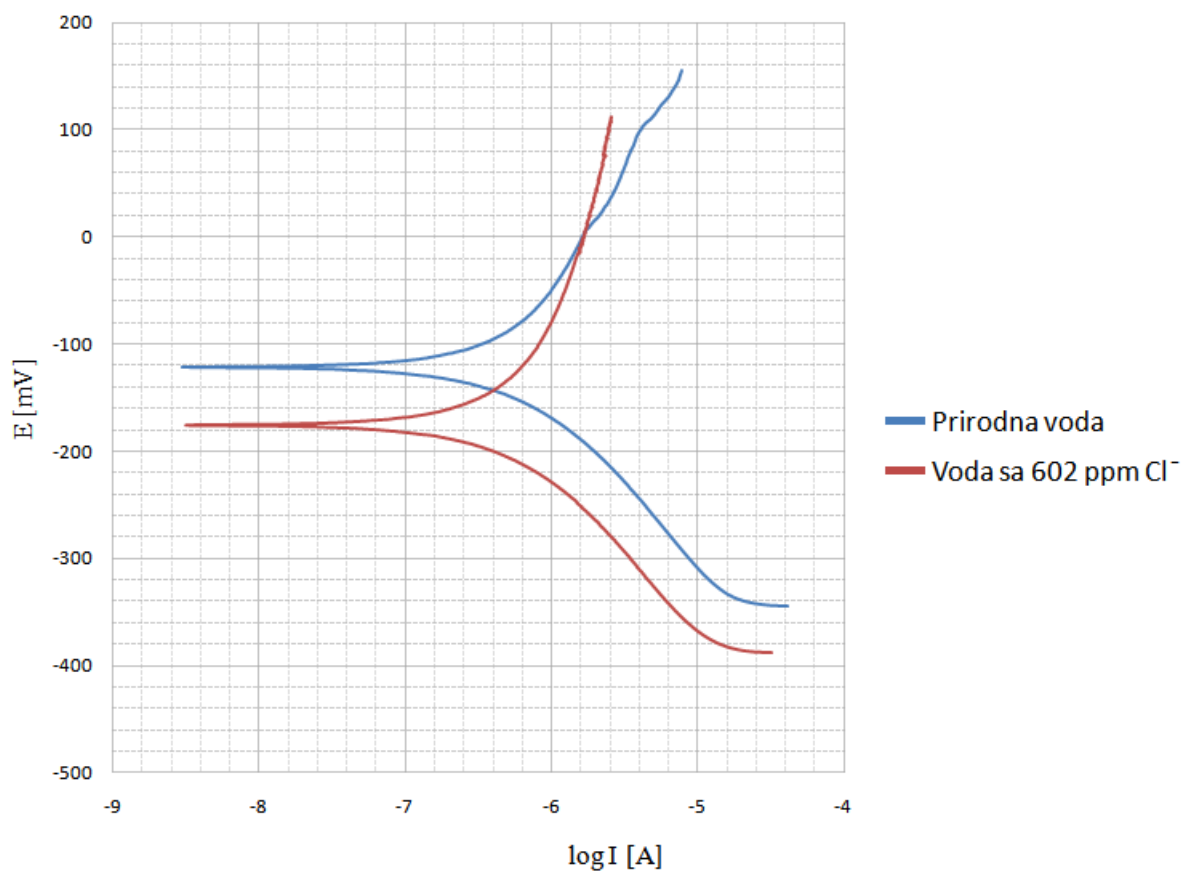
Slika 18.  $E - I$  dijagram za uzorak u vodi sa 602 ppm  $\text{Cl}^-$

Tablica 5. Polarizacijski otpor u pojedinom mediju

AISI 316	$R_p$ [kΩ]
Prirodna voda	35
Voda sa 602 ppm $\text{Cl}^-$	55

### 6.3. Tafelova polarizacija

Primjenom vanjskog izvora radna se elektroda polarizira na potencijal  $\pm 250$  mV u odnosu na korozijski potencijal te se mjeri struja odziva. Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku, kako to prikazuje slika 19. Primjenom ove metode određeni su sljedeći parametri: gustoća korozijske struje ( $j_{\text{kor}}$ ), nagibi anodnog i katodnog pravca ( $\beta_a$  i  $\beta_k$ ) i brzina korozije ( $v_{\text{kor}}$ ). Mjerenja su trajala oko 45 minuta, a svi korisni podaci sadržani su u tablici 6.



Slika 19. Dijagram Tafelove polarizacije

Tablica 6. Rezultati Tafelove polarizacije

AISI 316	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$\beta_a$ [mV/dek]	$\beta_k$ [mV/dek]	$v_{kor}$ [mm/g]
Prirodna voda	777,2	313,6	166,8	0,008138
Voda sa 602 ppm Cl <sup>-</sup>	871,2	584,6	187,1	0,009122

#### 6.4. Ciklička polarizacija

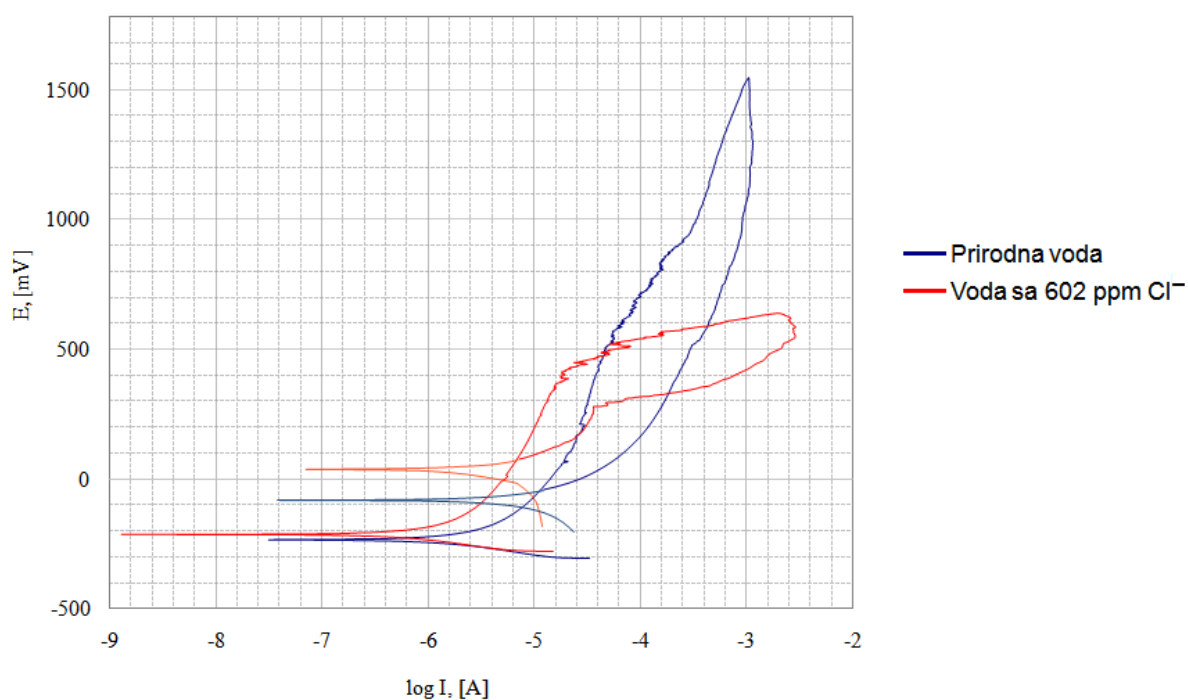
Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primijenjenoj korozivnoj sredini. Metoda se provodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode, a zatim se potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobiva kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protječe između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga  $E_{pit}$  (ukoliko do njega dolazi), prepoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu [31].

Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, formira se tzv. histerezna petlja, budući da se za iste potencijale javlja veća struja. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto presjeka anodnog i katodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije, ili zaštitni potencijal za piting koroziju,  $E_{zpit}$ . Pri potencijalima manjim od potencijala repasivacije neće doći do piting korozije [31].

Prema poziciji piting potencijala u odnosu na potencijal repasivacije moguće su dvije situacije. Ako je zaštitni potencijal veći od piting potencijala, tendencija ka pitu ne postoji. U slučaju da je zaštitni potencijal manji od piting potencijala, u primijenjenom elektrolitu doći će do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. U tom slučaju može se reći da veće histerezno odstupanje ukazuje na veću sklonost piting koroziji u danom elektrolitu. Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i potencijala repasivacije piting korozija i korozija u procijepu će se razvijati (ukoliko je prije počela), ali novi pitovi neće nastajati. Iz ovoga se

izvodi zaključak da metalni materijali skloni piting koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini imati što finije obrađenu površinu jer bi prisutnost oštećenja, rupica i ogrebotina bile potencijalne lokacije za razvitak piting korozije odnosno korozije u procijepu [31].

Ispitivanjem su dobiveni dijagrami (slika 20.), a iz njih su očitani zaštitni potencijal repasivacije  $E_{zpit}$ , piting potencijal  $E_{pit}$  te površina  $A$  koju zatvara histerezna petlja (tablica 7.).



**Slika 20. Dijagram cikličke polarizacije**

**Tablica 7. Rezultati cikličke polarizacije**

AISI 316	$E_{pit}$ [mV]	$E_{zpit}$ [mV]	$E_{kor} (I=0)$ [mV]	$E_{kor} - E_{zpit}$ [mV]	$A$ [mC]
Prirodna voda	606	-43	-236	-64	282,8
Voda sa 602 ppm $Cl^-$	353	75	-216	-215	119,5



## 6.5. Analiza rezultata

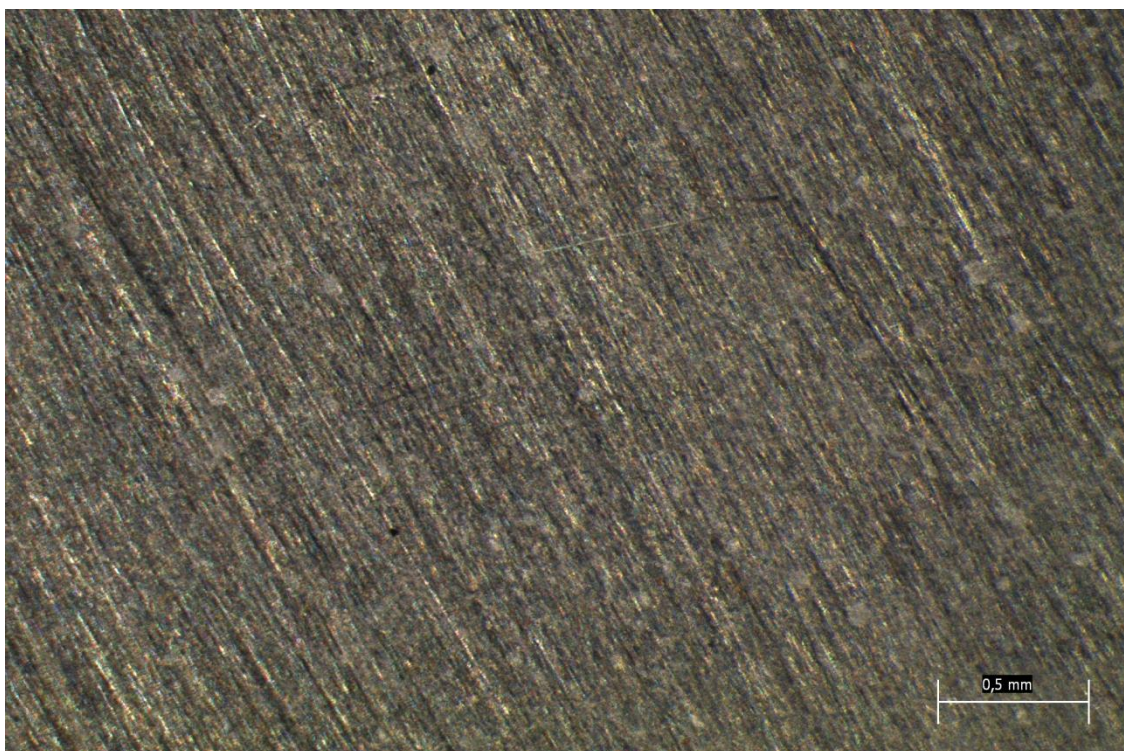
Kako bi se pojednostavilo njihovo tumačenje, samo najvažniji rezultati svih ispitivanja prikazani su u tablici 8.

**Tablica 8. Rezultati za analizu**

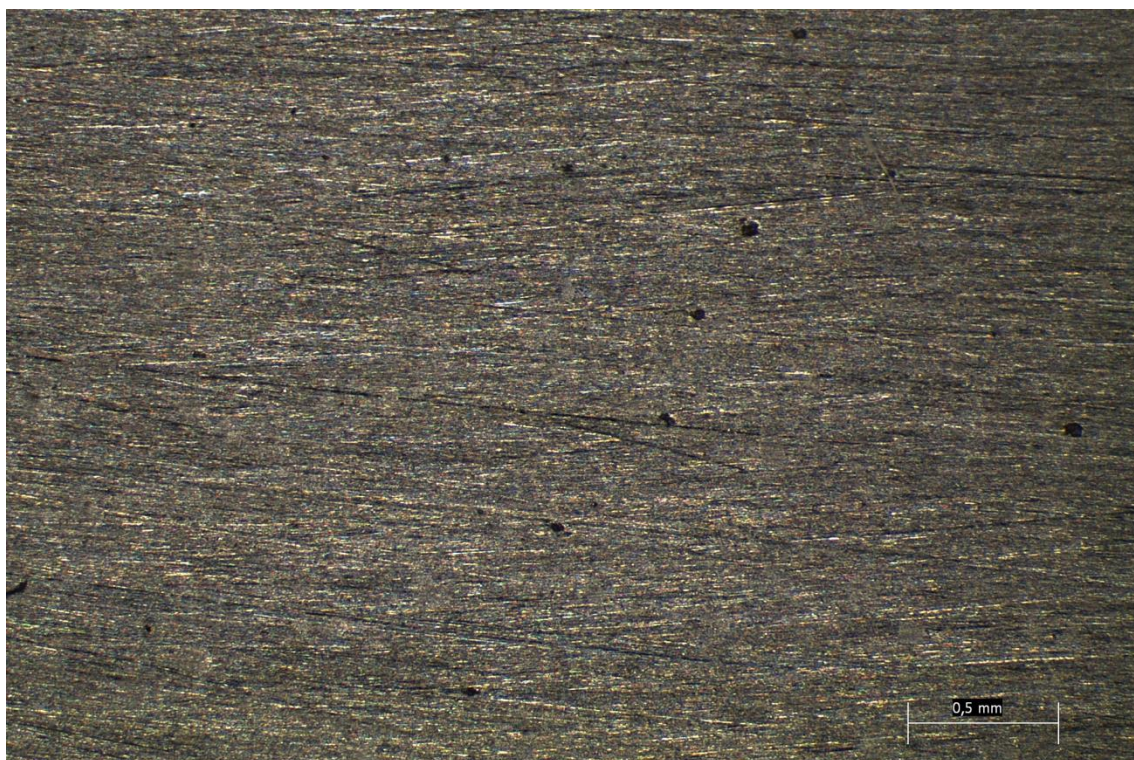
AISI 316	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$R_p$ [kΩ]	$v_{kor}$ [mm/g]	$E_{pit}$ [mV]	$E_{zpit}$ [mV]	$A$ [mC]
Prirodna voda	-107	35	0,00814	606	-43	282,8
Voda sa 602 ppm $Cl^-$	-140	55	0,00912	353	75	119,5

Korozijski potencijal prema ZKE pozitivniji je u prirodnoj riječnoj vodi u odnosu na vodu sa 602 ppm  $Cl^-$ . Iz toga se zaključuje da sadržaj kloridnih iona utječe na smanjenje imunosti uzorka. Međutim, polarizacijski je otpor prema rezultatima eksperimenta linearne polarizacije veći u vodi s kloridnim ionima. Brzina korozije mjerena u milimetrima po godini u obje je vode vrlo mala, premda malo veća u vodi s kloridnim ionima. Rezultati cikličke polarizacije pokazuju da se u oba medija pojavljuje zaštitni potencijal koji govori da postoji mogućnost repasivacije. U oba je medija on niži od piting potencijala što znači da je materijal uzorka sklon piting koroziji, ali samo ako je ona započela prije kontakta s elektrolitom. Ipak, postoji značajna razlika u iznosima zaštitnog i piting potencijala te površine omeđene histereznom petljom. U prirodnoj vodi potencijal repasivacije niži je za oko 120 mV što nije povoljno jer se materijal može repasivirati samo na potencijalima nižim od potencijala repasivacije. S druge strane, prednost koja se ističe u prirodnoj vodi veća je vrijednost piting potencijala, nalazi se za oko 250 mV iznad piting potencijala u vodi s klorodima.

Sudeći prema rezultatima ispitivanja nema značajnije razlike u korozivnosti između prirodne riječne i vode s 602 ppm kloridnih iona. Jedina primjetna razlika je u rezultatima dobivenim cikličkom polarizacijom koji govore da je ispitivani uzorak manje otporan na piting i koroziju u procijepu u vodi sa 602 ppm  $Cl^-$ . Ta tvrdnja dodatno je potkrijepljena snimkama stereomikroskopa Leica MZ6 koje su napravljene na uzorcima nakon cikličke polarizacije. Na slici 21. prikazan je uzorak na kojemu je ciklička polarizacija obavljena u prirodnoj vodi, a na slici 22. uzorak nakon cikličke polarizacije u vodi s kloridnim ionima. Pitovi su nakon CP u vodi s kloridima veći i ima ih više što dokazuje veću podložnost piting koroziji u prisustvu agresivnih kloridnih iona.



**Slika 21.** Stereomikroskopska slika površine nakon CP u prirodnoj vodi, povećanje 40x



**Slika 22.** Stereomikroskopska slika površine nakon CP u vodi s kloridima, povećanje 40x



## 7. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici spadaju u skupinu najvažnijih konstrukcijskih materijala, prvenstveno zbog odličnih svojstava korozijske postojanosti uz istovremeno dobra mehanička svojstva. Sve se više primjenjuju u brodogradnji, naftnoj i kemijskoj industriji, prehrambenoj industriji, građevini itd. Osnovni uvjet da bi se neki čelik nazivao nehrđajućim je sadržaj kroma od minimalno 10,5 %Cr koji je odgovoran za spontano stvaranje pasivnog oksidnog filma na kojem se temelji njihova otpornost na koroziju.

Međutim, usprkos kemijskom sastavu koji jamči korozijsku postojanost, nerijetko smo svjedoci korozijskih procesa koji, osim što narušavaju njihov estetski izgled, mogu dovesti u pitanje i sigurnost upotrebe konstrukcije. Najopasniji su oblici lokalne i interkristalne korozije, a nastaju uglavnom zbog primjene neadekvatnih vrsta nehrđajućih čelika u agresivnim sredinama ili zbog površinskih grešaka i onečišćenja. Zavarivanje, kao najčešći postupak spajanja konstrukcijskih elemenata od nehrđajućih čelika, izvor je grešaka i onečišćenja koje, ovisno o uvjetima primjene, treba ukloniti nekom od metoda mehaničkog ili kemijskog čišćenja. Osim zavarivanjem, onečišćenja se mogu unijeti i nekim postupcima mehaničke obrade. Primjer je onečišćenje česticama željeza koje na površini nehrđajućeg čelika predstavljaju žarišta korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama ispitana su korozijska svojstva nehrđajućeg čelika AISI 316 u prirodnoj riječnoj vodi te u običnoj vodi sa 602 ppm  $\text{Cl}^-$ . Generalno, izvedeni su sljedeći zaključci:

- Korozijski potencijal pozitivniji je u prirodnoj vodi, dakle uzorak je u vodi s kloridnim ionima podložniji koroziji.
- Polarizacijski otpor veći je u otopini s kloridnim ionima.
- Brzina korozije u oba je medija vrlo mala, materijal uzorka je vrlo postojan.
- Piting potencijal niži je u vodi s kloridnim ionima – uzorak je skloniji pitingu.

## LITERATURA

- [1] Esih, I., Alar, V.: Sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Monografija: Korozija i zaštita materijala, Zagreb, godina.
- [2] [http://www.bssa.org.uk/about\\_stainless\\_steel.php?id=31](http://www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.php?id=31) (pristup 29. 1. 2015.)
- [3] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Korozijska oštećenja konstrukcija od visokolegiranih Cr-Ni čelika u morskom okruženju, Zbornik radova: I. savjetovanje o morskoj tehnologiji, Rijeka, 2006.
- [4] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula 2007.
- [5] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2011.
- [6] <http://www.bssa.org.uk/faq.php?id=10> (pristup 29. 1. 2015.)
- [7] Novosel, M., Krumes, D.: Posebni čelici, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1998.
- [8] Juraga, I., Šimunović V.: Ispitivanje korozijske postojanosti Cr-Ni čelika u morskom okruženju nakon kemijske obrade površine, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, godina
- [9] [http://eucenje.fsb.hr/file.php/878/2012\\_2013/Predavanja\\_PZ/5\\_predavanje\\_PZ2013.pdf](http://eucenje.fsb.hr/file.php/878/2012_2013/Predavanja_PZ/5_predavanje_PZ2013.pdf) (pristup 5. 2. 2015.)
- [10] <http://amateurcasting.net/css/Intergranular-Corrosion-Stainless-Steel.html> (pristup 5. 2. 2015.)
- [11] <http://www.materials.unsw.edu.au/tutorials/online-tutorials/6-intergranular-corrosion> (pristup 6. 2. 2015.)
- [12] <http://www.cqj.dk/photo-stainless-steel.htm> (pristup 6. 2. 2015.)
- [13] Corrosion handbook, Outokumpu, Finska
- [14] Bornmyr, A.: Handbook for the pickling and cleaning of stainless steel, AvestaPolarit Welding AB, 1995.
- [15] Welding handbook, Outokumpu, Finska, 2010.
- [16] Tuthill, H. A.: Fabrication and post-fabrication cleanup of stainless steels, Nickel Development Institute, NiDI Technical Series N° 10 004, 1999.

- [17] [http://www.metalscience.com.au/wp-content/uploads/2013/09/Research\\_Weld-Cleaning-methods.pdf](http://www.metalscience.com.au/wp-content/uploads/2013/09/Research_Weld-Cleaning-methods.pdf) (pristup 6. 2. 2015.)
- [18] Alar, V.: Kemijsko i elektrokemijsko čišćenje zavarenih konstrukcija od nehrđajućih čelika, Seminar: Nehrđajući čelici, Zagreb, 2011.
- [19] <http://www.surfox.com/> (pristup 6. 2. 2015.)
- [20] [http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/CleaningandDescalingStainlessSteel\\_9001\\_.pdf](http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/CleaningandDescalingStainlessSteel_9001_.pdf) (pristup 7. 2. 2015.)
- [21] [http://www.euro-inox.org/pdf/map/Passivating\\_Pickling\\_EN.pdf](http://www.euro-inox.org/pdf/map/Passivating_Pickling_EN.pdf) (pristup 8. 2. 2015.)
- [22] <http://www.indiamart.com/poojapickling/pickling-paste.html> (pristup 8. 2. 2015.)
- [23] [http://www.derustit-group.de/tl\\_files/bilder/header/chemie/spruehbeizen.jpg](http://www.derustit-group.de/tl_files/bilder/header/chemie/spruehbeizen.jpg) (pristup 8. 2. 2015.)
- [24] [http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/SpecifyingStainlessSteelSurfaceTreatments\\_10068\\_.pdf#page=](http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/SpecifyingStainlessSteelSurfaceTreatments_10068_.pdf#page=) (pristup 8. 2. 2015.)
- [25] [http://wine.appstate.edu/sites/wine.appstate.edu/files/Diversey\\_PassivationofStainlessSteel.pdf](http://wine.appstate.edu/sites/wine.appstate.edu/files/Diversey_PassivationofStainlessSteel.pdf) (pristup 8. 2. 2015.)
- [26] <http://www.m-woite.de/en/materials/14401.shtml> (pristup 12. 2. 2015.)
- [27] Refaey, S. A. M., Taha, F., Abd El-Malak, A. M.: Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole; *Applied Surface Science*, 236, 1–4, str. 175–185; 2004.
- [28] Wenming, T., Nan, D., Sonmeng, L., Sibing, C., Quen, W.: Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3,5 % NaCl solution; *Corrosion Science*, 85, str. 372–379; 2014.
- [29] Acharyya, S. G., Khandelwal, A., Kain, V., Kumar, A., Samajdar, I.: Surface working of 304L stainless steel: Impact on microstructure, electrochemical behavior and SCC resistance; *Materials Characterization*, 72, str. 68–76; 2012.
- [30] Meng, G., Li, Y., Shao, Y., Zhang, T., Wang, Y., Wang, F.: Effect of  $Cl^-$  on the Properties of the Passive Films Formed on 316L Stainless Steel in Acidic Solution; *Journal of Materials Science & Technology*, 30, 3; str. 253–258; 2014.
- [31] Stupnišek-Lisac, E.: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2003.

## **PRILOZI**

### **I. CD-R disc**